

第二版前言

根据农牧渔业部57号文件通知的精神,关于1984年修订20门农业通用教材的通知,其中有全国高等农业院校试用教材《土壤农化分析》由南京农业大学史瑞和主持再版。于1984年10月在南京农业大学召开了教材修订大纲讨论会,参加讨论会的有南京农业大学、沈阳农业大学、北京农业大学、西北农业大学、华南农业大学、浙江农业大学、西南农业大学、华中农业大学等八所兄弟院校有关同志十三人,经充分讨论、协商确定了修订大纲。根据农牧渔业部要求编写人员不能太多的指示,最后商定了参加编写的人员与分工如下:南京农业大学史瑞和(前言,修改审定),鲍士旦〔第二、三、五、六、十九(1—3节)章〕,秦怀英〔第一、十一、十二、十九(4节)章〕,沈阳农业大学劳家桢(第十三、十四、十五、十六章);西北农业大学安战士(第八、九、十章);华南农业大学游植麟(第七、十七、十八章);浙江农业大学余允贵(第四章)。初稿写成之后,互相交流审阅,又于1985年11月在南京召开了编写者会议,在会上相互提出修改意见。修改稿于1986年3月底全部寄到南京农业大学,后经鲍士旦整理(其中第十章由秦怀英整理),最后由史瑞和校阅审定。

再版时,土壤分析内容,变动不大;植物分析部分则有所加强,由于经济发展的需要,农产品品质分析增加了新的内容,肥害分析部分有所压缩,好在无机肥料成分单纯,分析方法一般以部颁方法为主。

当前由于现代分析仪器的应用,测试的精密度和速度有了很大的提高,因此要求学生既要熟悉和掌握土壤农化分析的基本原理和操作技术,又要学会使用现代分析仪器。但鉴于各校已单独开设仪器分析课,再版时,仪器分析部分,仅去掉吸收光谱分析的一般原理及其应用一节,增加了极谱分析的基本原理。

再版在章节安排方面作了新的尝试,章节用数目字表示,以利于翻阅。单位和符号也作了统一规定,以保持全书的一致性。

由于土壤农化分析内容广泛,而编者水平有限,本书还有不少缺点和错误,热忱地希望采用这本教材的老师和同学多多提出意见,以便日后修订。

编 者

1986.3

第二版修订者

主 编 史瑞和 (南京农业大学)
编写者 鲍士旦 (南京农业大学)
秦怀英 (南京农业大学)
劳家桢 (沈阳农业大学)
安战士 (西北农业大学)
游植麟 (华南农业大学)
余允贵 (浙江农业大学)

第一版编写者

主 编	南京农学院	史瑞和	鲍士旦
副主编	沈阳农学院	劳家桤	陈小萱
编写者	北京农业大学	李酉开	
	浙江农业大学	袁可能	余允贵
	华南农学院	郭媛娟	游植麟
	西南农学院	陶启珍	曹长乐
	西北农学院	安战士	

第一版前言

土壤是农业生产的基础，摸清土壤底细，研究植物营养和作物施肥，都需要化学分析工作。建国以来，在毛主席革命路线指引下，我国广大土肥工作者走与工农相结合的道路，与贫下中农一起，开展群众性土壤普查，进行土壤和作物营养诊断，指导作物施肥，土壤农化分析工作在提高农业生产上起了重要的作用。

土壤农化分析包括土壤分析、植物分析和肥料分析三个方面。土壤分析主要是土壤的基本化学特性分析，包括化学组成、肥力特性、交换性能、酸碱度、盐分等，为土壤分类、土地资源开发利用、土壤改良、合理施肥等提供依据。

植物分析包括两个方面。一是植物养分含量的分析，研究在不同土壤、气候条件和不同栽培措施与施肥技术影响下，植物体内养分含量的变化，为合理施肥提供参考数据；二是收获物品质的分析，如蛋白质、糖分、淀粉、油分等含量的分析。品质分析不仅是对食物和饲料的检定，而且对新品种的选育具有重要意义。

肥料分析是确定肥料中某一营养成分的百分含量。根据分析要求，或测定这种成分的总量，或测定对植物直接有效的那一部分养分的含量。矿质肥料的分析，检验矿质肥料或化学肥料符合于规定标准的程度，是商品检验的一项重要内容。肥料的施用量是根据分析结果或规定标准来计算的。有机肥料的分析，可以了解养分含量和堆制贮存过程中养分的变化，从而对堆制贮存方法提出改进意见。这些测定也为按规定用量施用肥料提供数据。

土壤农化分析既是一门技术性较强的课程，又是一门应用学科。既要学好基础理论、基本知识和基本操作，还要学会使用现代分析仪器；同时又要学好专业课和农学类课程，才能正确地把分析结果应用到生产实际和科学研究中去。这里特别需要强调的是，由于现代分析仪器和自动化装置的应用，大大加快了分析工作的进度，现代化分析仪器在分析工作中成了不可缺少的工具。但是现代化仪器的使用，同样离不开分析化学的基本原理和操作。复杂的精密仪器，对样品的预处理有时要求更高。因此基本理论、基本知识和基本操作训练就显得更加重要。

土壤科学的发展，对测试手段不断提出新的要求。如果就三十年以前的常规土壤分析项目来看，在今天，内容和方法都有了很大改变。在五十年以前，我们要分析一个元素，例如 N、P、K、Zn、B 等，一个有经验的工作人员，在设备比较完善的实验室中平均一天只能完成十个左右的土壤样本。而目前由于现代分析仪器的应用，如最常用的有原子吸收分光光度计，各种光谱仪，各种离子选择性电极以及自动化分析仪，使测试的精密度和速度有了很大的提高。另外，电子计算机在土壤农化分析工作中的应用，也大大加快了分

析工作的进展。例如用电子计算机控制中子活化分析装置来分析作物和肥料中N、P、K、Ca、Mg、Cl、Si七种元素的含量，它按照编好的程序工作，实现自动化进样，自动分析这些元素，自动进行数据处理、自动打印出分析结果，每八小时可分析500个样品，大大提高了工作效率和分析结果的精密度。

另外，分析方法也有很大改进。例如样品一次消煮可同时测定N、P、K。为了适合自动化分析仪器的使用，不仅操作步骤简化了，分析方法渐趋统一。例如土壤速效磷的提取，三十年前大约采用了二、三十种不同的提取剂，现在已基本上一致，石灰性土壤和酸性土壤分别可以用一个试剂提取。

由于现代化分析仪器的应用和分析方法的改进，分析工作的速度加快了，对土壤样品的采集也有了新的认识。目前一致趋向于在一定面积的土壤上采取更多的样品，进行更多的分析项目，累积更多的数据，应用电子计算机进行综合性分析，获得可靠的结论，构成合理的建议。

当前我国土壤农化分析工作也有很大进展，不仅很多研究单位建立了现代化的分析实验室，配备了现代分析仪器，改进分析方法，增加分析项目，而且很多基层单位如县农科所、大队农科站也建立了分析实验室。开展群众性的土壤普查，进行土壤和作物营养诊断，促进了农业生产的发展。许多地区经土壤普查、速测诊断后，发现土壤缺磷或缺钾，施用磷肥或钾肥，产量大幅度增加。同时速测诊断工作的广泛开展，增加了群众性科学实验的活动内容，提高了群众科学技术水平。

本课程内容多，而且都要做实验，约需180—200学时。由于各地区土壤类型不同，农业生产情况不一，存在的问题也不尽相同，各校在使用教材时，可酌情增减，或有所侧重。

随着土壤农化分析的发展，本教材中比色分析占了较大的比重，仪器分析也有所增加，为了加强基本技能训练，教材中还适当地安排了若干重量和容量分析方法。并对同一分析项目并列了几个方法，以照顾分析目的和设备条件的差异。这样既注意反映了当前先进水平，介绍了较多的仪器分析方法，又考虑到基层单位的实际情况，介绍了简便快速的分析方法。另外，对每个测定方法原理的说明，力求深入浅出，操作步骤阐述详细具体，并辅以注解，以便同学更好地掌握分析原理和操作技术。

现代化分析仪器是分析工作中不可缺少的手段。高等农业院校应尽快用现代化仪器装备实验室，迅速实现科学技术的现代化。教材中新增加一章介绍常用的几种现代分析仪器，希望各院校积极创造条件，为土化专业开设《仪器分析》课。

目 录

第一章 土壤农化分析的基本知识	1
1-1 纯水的制备、试剂和器皿	1
1-1.1 纯水的制备和质量检查	1
1-1.2 试剂的选用和保藏 (1)	3
1-1.3 常用器皿的性能、选用和洗涤	4
1-1.4 滤纸	7
1-2 土壤农化分析的误差和数据处理	8
1-2.1 误差和允许误差	8
1-2.2 误差的检验和减免	10
1-2.3 分析数据的统计处理 (2)	11
本书的术语和代号的说明	18
第二章 土壤样品的采集和制备	19
2-1 土壤样品的采集	19
2-1.1 土壤的不均一性	19
2-1.2 采样误差	20
2-1.3 采样时间	21
2-1.4 混合样品采集的原则	21
2-1.5 混合土样的采集	22
2-1.6 剖面土样的采集	23
2-1.7 土壤盐分动态样品的采集	23
2-1.8 其他特殊样品的采集	24
2-1.9 采集土壤样品的工具	24
2-2 土壤样品的制备和保存	25
2-2.1 新鲜样品和风干样品	25
2-2.2 样品的风干、制备和保存	26
2-3 土壤水分测定——烘干法	27
第三章 土壤有机质的测定	29
3-1 概述	29
3-2 土壤有机质测定	33
3-2.1 重铬酸钾容量法——外加热法	33
3-2.2 重铬酸钾容量法——稀释热法	36
3-2.3 完全湿烧法(铬酸、磷酸)——测定CO ₂ 法 (3)	37
第四章 土壤氮和硫的分析	40
4-1 概述	40

4-2 土壤全氮量的测定	41
4-2.1 半微量开氏法(K_2SO_4 — $CuSO_4$ — Se 蒸馏法)	44
4-3 土壤有效氮的测定	47
4-3.1 旱地硝态氮的测定	49
4-3.2 水田铵态氮的测定	53
4-3.3 水解氮的测定(碱解扩散法)	55
4-3.4 矿化氮的测定(生物培养法)	57
4-4 土壤中硫的分析	60
4-4.1 概述 (8-10)	60
4-4.2 土壤全硫的测定($Mg(NO_3)_2$ —氧化— $BaSO_4$ 比浊法)	62
4-4.3 土壤中有效硫的测定(磷酸盐— H_2OAc 浸提— $BaSO_4$ 比浊法)	63
第五章 土壤中磷的测定	65
5-1 概述	65
5-2 土壤全磷的测定	66
5-2.1 土壤样品的分解和溶液中磷的测定	66
5-2.2 土壤全磷测定方法一—— $HClO_4-H_2SO_4$ 法	68
5-2.3 土壤全磷测定方法二—— Na_2CO_3 熔融法	70
5-3 土壤速效磷的测定	71
5-3.1 概述	71
5-3.2 土壤有效磷的化学浸提方法	71
5-3.3 中性和石灰性土壤速效性磷的测定—— $0.5MNaHCO_3$ 法	73
5-3.4 酸性土壤速效磷的测定方法一—— $0.03N NH_4F-0.025NH_4Cl$ 法	74
5-3.5 酸性土壤速效磷的测定方法二—— $0.05NH_4Cl-0.25NH_4SO_4$ 法	76
5-3.6 同位素稀释法测定“A”值	77
5-3.7 同位素方法测定“E”值	78
5-3.8 阴离子交换树脂法	79
5-4 土壤无机磷形态的分级测定	80
5-5 土壤有机磷的分离测定	82
第六章 土壤中钾的测定	84
6-1 概述	84
6-2 土壤全钾的测定	85
6-2.1 土壤样品的分解和溶液中钾的测定	89
6-2.2 土壤中全钾的测定方法—— $NaOH$ 熔融, 火焰光度法	85
6-3 土壤中速效钾和缓效钾的测定	87
6-3.1 概述	87
6-3.2 土壤速效钾的测定—— NH_4OAc 浸提, 火焰光度法	89
6-3.3 土壤缓效钾的测定—— $1N$ 热 HNO_3 浸提, 火焰光度法	90
6-4 土壤供钾特性的测定——电超滤法(Electro ultra filtration, 简称EUF)	91
第七章 土壤阳离子交换性能的分析	95
7-1 概述	95
7-2 酸性土壤交换量和交换性阳离子的测定	96

7-2.1 交换量的测定	96
7-2.2 1N中性 NH_4OAc 法	97
7-2.3 $\text{BaCl}_2\text{-MgSO}_4$ 法 (适用于酸性土壤)	99
7-3 交换性盐基及其组成的测定	100
7-3.1 交换性盐基总量的测定	100
7-3.2 交换性钙镁的测定	101
7-3.3 交换性钾钠的测定——火焰光度法	104
7-3.4 盐基饱和度的计算	104
7-4 活性酸、交换性酸的测定和石灰需要量的计算	105
7-4.1 活性酸 (pH) 的测定	105
7-4.2 交换性酸的测定 (1N KCl ——中和滴定法)	107
7-4.3 石灰需要量的测定与计算 (0.2N CaCl_2 交换交换——中和滴定法)	109
7-5 石灰性土壤交换量的测定	110
7-5.1 概述	110
7-5.2 醋酸钠——火焰光度法 (适用于石灰性土和盐碱土)	111
7-6 盐碱土交换量及交换性钠的测定	112
7-6.1 盐碱土交换量的测定 (醋酸钠法)	113
7-6.2 交换性钠的测定	113
第八章 土壤水溶性盐的测定	117
8-1 概述	117
8-2 土壤水溶性盐的提取 (1:1和5:1水上比及饱和土浆浸出液的制备)	118
8-3 土壤水溶性盐总量的测定	122
8-3.1 电导法	122
8-3.2 残渣烘干法	126
8-3.3 用阳离子和阴离子总重计算土壤或水样中的总盐量	126
8-4 阳离子的测定	126
8-4.1 钙和镁的测定——EDTA滴定法	126
8-4.2 钙和镁的测定——原子吸收分光光度法	128
8-4.3 K和Na的测定——火焰光度法	129
8-5 阴离子的测定	130
8-5.1 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的测定——双指示剂滴定法	130
8-5.2 Cl^- 的测定	132
8-5.3 SO_4^{2-} 的测定	134
8-6 分析结果整理	137
第九章 土壤中碳酸钙和硫酸钙的测定	138
9-1 概述	138
9-2 不溶性碳酸盐总重 (CaCO_3 、 MgCO_3) 的测定	138
9-2.1 气量法	139
9-2.2 快速滴定法	141
9-3 土壤中硫酸钙的测定	142
9-3.1 水浸提——电导测定法	142

9-3.2 HCl浸提 BaSO_4 重量法	143
9-3.3 直接计算法	144
9-4 土壤石膏需要量的测定	145
第十章 土壤中硅、铁、铝等元素的分析	147
10-1 概述	147
10-2 土壤矿物胶体样品的制备	148
10-3 灼烧损失重和结合水的测定	150
10-4 样品的熔融	151
10-4.1 样品熔融(一)—— Na_2CO_3 熔融法	151
10-4.2 样品熔融(二)——偏硼酸锂(LiBO_2)熔融法	153
10-5 二氧化硅的测定	154
10-5.1 重量法	154
10-5.2 硅钼酸比色法	155
10-6 铁、铝氧化物总量的测定——重量法	157
10-7 铁的测定	159
10-7.1 钼铬酸钾容量法	159
10-7.2 邻啡罗啉比色法	160
10-7.3 原子吸收光谱法	162
10-8 钛的测定	163
10-8.1 过氧化氢比色法	163
10-8.2 变色酸比色法	164
10-9 铝的测定	165
10-9.1 差减法	165
10-9.2 氟化钾取代EDTA容量法	165
10-10 土壤活性硅的测定	167
10-10.1 概述	167
10-10.2 土壤活性硅的测定($\text{HOAc}-\text{NaOAc}$ 缓冲液浸提——硅钼蓝比色法)	167
10-11 游离氧化铁的测定——DCB浸提比色测Fe法	168
第十一章 土壤中微量元素的分析	171
11-1 土壤中硼的分析	172
11-1.1 概述	172
11-1.2 土壤全量硼的测定	174
11-1.3 土壤有效硼的测定	179
11-2 土壤中铜、锌的分析	180
11-2.1 概述	180
11-2.2 土壤全量铜、锌的测定	182
11-2.3 土壤有效铜、锌的测定	185
11-3 土壤有效锰的分析	188
11-3.1 概述	188
11-3.2 土壤交换性锰的测定	188
11-3.3 土壤易还原锰的测定	190

11-4 土壤中铝的分析	192
11-4.1 概述	192
11-4.2 土壤中全量铝的测定	193
11-4.3 土壤有效铝的测定	197
第十二章 植物分析——水分、灰分和各种营养元素	200
12-1 植物样品的采集、制备和保存	200
12-1.1 植株组织样品的采集、制备和保存	200
12-1.2 籽粒样品的采集、制备和保存	203
12-1.3 瓜果样品的采集、制备和保存	203
12-1.4 植物测定元素分析	204
12-2 植物水分的测定	204
12-2.1 风干植物样品水分的测定	204
12-2.2 新鲜植物样品水分的测定	205
12-3 植物粗灰分的测定	210
12-4 植物常量元素的分析	212
12-4.1 概述	212
12-4.2 植物全氮的测定	213
12-4.3 植物全磷的测定	216
12-4.4 植物全钾的测定 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 消煮——火焰光度计法)	218
12-4.5 植物全钙镁的测定	219
12-5 植物微量元素分析	222
12-5.1 概述	222
12-5.2 植物硼的测定	223
12-5.3 植物锰的测定	225
12-5.4 植物中铜、锌的测定——原子吸收分光光度计法	226
12-5.5 植物中铝的测定	228
第十三章 农产品中蛋白质的分析	230
13-1 概述	230
13-2 粗蛋白质的测定——开氏法 (国家标准)	232
13-3 纯蛋白质的测定	234
13-3.1 蛋白质沉淀后消化测定法	234
13-3.2 酸性染料结合法——桔黄G染料法	234
13-3.3 双缩脲法	236
13-4 氨基酸的测定	237
13-4.1 概述	237
13-4.2 赖氨酸的测定——染料结合法 (DELF法)	238
13-4.3 色氨酸的测定——乙醛酸法	240
13-4.4 简单介绍氨基酸测定仪测定氨基酸	241
第十四章 农产品中碳水化合物的分析	245
14-1 概述	245
14-2 水溶性糖的测定	246

14-2.1 单糖的测定(还原糖)	247
14-2.2 水溶性糖总量的测定	254
14-2.3 糖料作物中蔗糖的测定	256
14-3 淀粉的测定	257
14-3.1 谷物中淀粉的测定	257
14-3.2 植物样品中少量淀粉的测定——蒽酮法	262
14-3.3 薯块中淀粉的测定——比重法	262
14-4 粗纤维的测定	264
14-4.1 酸碱洗涤法	264
14-4.2 酸洗涤重量法	265
14-5 果胶物质的测定——重量法	266
第十五章 籽粒中脂肪的测定	268
15-1 概述	268
15-2 粗脂肪的测定	269
15-2.1 油重法(索氏提取法)	269
15-2.2 残余法	271
附:关于使用乙醚的注意事项	273
15-2.3 折光法	273
第十六章 农产品中其他成分的分析	275
16-1 酸度的测定	275
16-1.1 总酸度的测定	275
16-1.2 游离酸(pH)的测定	276
16-1.3 挥发酸的测定	276
16-2 维生素C的测定	277
16-2.1 2,6-二氯酚酚滴定法	277
16-2.2 2,4-二硝基苯肼比色法	280
16-3 籽粒(高粱等)及果实中单宁的测定——Folin-Denis法	281
16-4 油菜籽中芥酸的测定——标样法	283
16-5 农产品中一些有害重金属的测定	285
16-5.1 铅的测定——双硫腙比色法	285
16-5.2 镉的测定——双硫腙比色法	287
16-5.3 汞的测定——双硫腙比色法	288
16-5.4 磷的测定——罗丹明比色法	290
16-5.5 铜、铅、钙、锌的火焰原子吸收分光光度法	292
第十七章 无机肥料分析	294
17-1 无机肥料样品的采集和制备	294
17-1.1 样品采集	295
17-1.2 样品制备	295
17-2 氮素化肥的测定	295
17-2.1 按态氮肥中氮的测定	296
17-2.2 尿素含氮量和缩二脲测定	298

17-2.3 石灰氮中氮的测定	300
17-2.4 硝酸态氮肥中氮的测定	302
17-3 磷素肥料的测定	305
17-3.1 过磷酸钙中有效磷含量的测定	306
17-3.2 碱性热制磷肥有效磷的测定 (2%柠檬酸浸提)	308
17-3.3 磷矿粉中磷的测定	311
17-4 钾肥分析	312
17-4.1 氯化钾、硫酸钾、硝酸钾的测定	312
17-4.2 灰肥中全钾测定	316
第十八章 有机肥料的测定	318
18-1 概述	318
18-2 有机肥料水分测定	319
18-3 有机肥料中氮的测定	320
18-3.1 概述	320
18-3.2 有机肥料全氮的测定	320
18-3.3 有机肥料中速效氮的测定 (1N NaCl浸提-Zn-FeSO ₄ 还原蒸馏法)	321
18-4 有机肥料中全磷钾的测定	322
18-4.1 有机肥料全磷测定 (H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 消煮——钼钒黄比色法)	323
18-4.2 有机肥料全钾的测定 (H ₂ SO ₄ -HNO ₃ 消煮——火焰光度法)	324
第十九章 土壤农化分析中几种仪器分析法	325
19-1 火焰光度法	325
19-1.1 原理	325
19-1.2 仪器的简单构造和使用	325
19-1.3 误差、干扰及其消除	327
19-1.4 定量分析方法	329
19-2 原子吸收分光光度法	330
19-2.1 原子吸收分光光度法基本原理	330
19-2.2 原子吸收分光光度计	333
19-2.3 干扰及其抑制	339
19-2.4 原子吸收分光光度计的使用	342
19-2.5 主要优缺点	346
19-3 离子选择性电极	346
19-3.1 基本原理	347
19-3.2 离子选择性电极的选择性及其估量	348
19-3.3 离子选择性电极的类型	348
19-3.4 分析方法	353
19-3.5 使用离子选择电极的注意事项	354
19-4 极谱分析原理简介	355
19-4.1 极谱分析基本原理	355
19-4.2 定量分析方法	359
附录	360

第一章 土壤农化分析的基本知识

学习土壤农化分析, 和学习其它课程一样, 必须掌握有关的基本知识和基本操作技术。基本知识包括与土壤农化分析有关的数理化知识、分析实验室知识、农业生产知识和土化专业知识。这些基本知识须在有关课程的学习中, 以及在生产实践和科学研究工作中不断吸取和积累。本章只对土化分析用的纯水, 试剂、器皿、误差和分析结果的审核等基本知识作一简要说明。定量分析教材中的内容一般不再重复。

1-1 纯水的制备、试剂和器皿

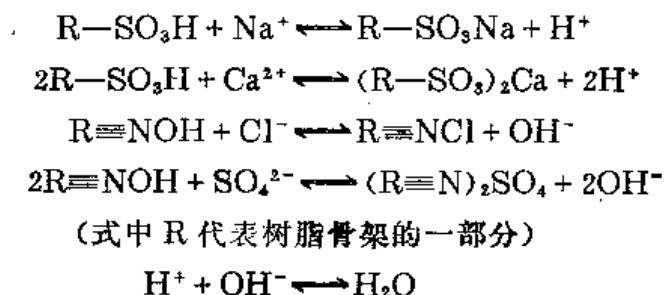
1-1.1 纯水的制备和质量检查

实验室分析工作经常需要用纯水, 而且用量很大, 因此对水质的要求特别重要, 它的影响贯穿于分析工作的始终, 不同的实验项目对水质的要求也不一样, 如微量元素的分析要求高纯度水。所以对纯水的制备、检查和正确保存, 勿使受容器和空气等来源的污染显得尤为重要。纯水的制备常用蒸馏法和离子交换法。

蒸馏法制纯水 蒸馏水是利用水与杂质的沸点不同而制得的。用于制纯水的蒸馏器多种多样, 现在多采用蒸馏器内加热, 代替外部电炉、煤气或煤炉加热, 实验室用蒸馏器, 一般是用玻璃或金属(铜、锡)制造的, 因此蒸馏水中难免有痕量的这些金属离子存在。硬质玻璃和石英蒸馏器等都是为制备某种用途的高纯水而设计制造的。化学分析用蒸馏水, 通常是经过一次蒸馏而得, 对微量成分或高纯物质的分析, 必须用高纯水。为此, 可以增加蒸馏次数, 采用石英材料制成的蒸馏器。高纯水应贮存在塑料或石英容器内。实验室也常用工厂和浴室利用废蒸气所得的副产蒸馏水, 质量较差, 有的不合格, 必须检查后才能使用。一般实验室使用的蒸馏水, 大部用蒸馏法制得, 近年来用离子交换树脂制备的去离子水已被广泛采用。

离子交换法制纯水, 水通过交换树脂获得的纯水称离子交换水或去离子水。

离子交换树脂是一种不溶性的高分子化合物, 组成树脂的骨架部分具有网状结构, 对酸碱及一般溶剂相当稳定, 而骨干上又有能与溶液中阳离子或阴离子进行交换的活性基团。当水流通过装有离子交换树脂的交换器时, 水中的杂质离子被离子交换树脂所截留。这是因为离子交换基中的 H^+ (阳离子交换树脂表示为 $R-SO_3^-H^+$) 或 OH^- (阴离子交换树脂表示为 $R\equiv N^+OH^-$) 与水中的杂质离子(如 Na^+ , Ca^{2+} , 或 Cl^- , SO_4^{2-}) 交换, 从交换基来的 H^+ 与 OH^- 结合为 H_2O , 化学反应式为:



上述离子交换反应是可逆的，当 H^+ 或 OH^- 浓度增加到一定程度时，反应向相反的方向进行，这就是离子交换树脂再生的原理。在纯水制造中，通常采用强酸性阳离子交换树脂，如国产 732 树脂等和强碱性阴离子交换树脂，如国产 717 树脂等。如果市售的树脂是钠型或氯型的，在使用之前必须进行预处理，使之转化为所需要的 H^+ 型和 OH^- 型，同时，除去所夹带的有机杂质。

离子交换制纯水的方法有复柱法，混柱法和联合法等几种。复柱法是由阳树脂单柱和阴树脂单柱串联所组成。它的操作简单，经济，再生方便，但水的纯度较低 ($0.5\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)，带微碱性；混柱法是将阳离子交换树脂和阴离子交换树脂按总交换容量相等配比混合（一份重量的阳树脂和两份重量的阴树脂混合）装于一个交换柱中，该法流速大，水的纯度高，可以间歇操作，利于小型化验室用；阳树脂单柱 + 阴树脂单柱 + 阳阴树脂混柱的联合法更合理的系统，所得的水纯度高，质量稳定，电阻率为 $10\text{—}15\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ，pH 为 7，水中硅含量低于 0.01ppm ，金属杂质含量在 0.001ppm 以下。

离子交换法去离子的能力强，水质良好，但对非电解质及胶体物质无效，同时会有微量的有机物从树脂中溶出，因此，根据需要可将去离子水与蒸馏水配合使用。

关于新树脂的预处理，纯水器的装置，树脂的再生，纯水的制备等操作细节，可查阅各商品的说明书。

纯水的纯度可用“水质纯度仪”（电导仪）测量电阻率或用化学方法检查。电阻率在 $500000\Omega \cdot \text{cm}$ 左右的普通纯水，即可用于常量分析，微量元素分析和离子电极法，原子吸收光谱法等有时需用 $1000000\Omega \cdot \text{cm}$ 以上的优质纯水，特纯水可达 1.8×10^7 欧姆·厘米以上（纯度达 99.9999% 以上），但水中尚有 0.01mg/L 的杂质离子。几种水的电阻率和电导率如图 1—1 所示。

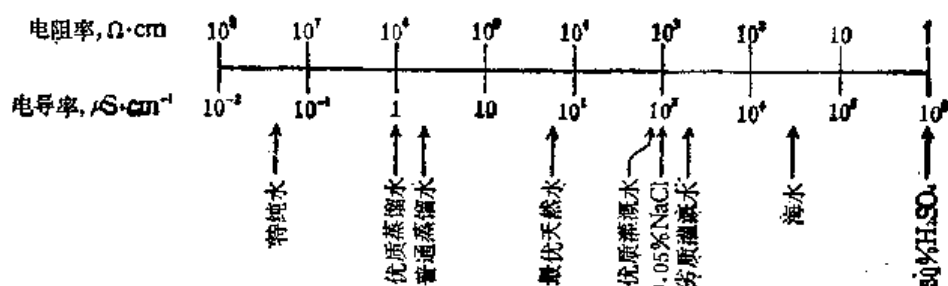


图 1—1 几种典型水的电阻率和电导率

水质的化学检查方法如下:

1. 重金属离子: 水样 10ml, 加铬黑 T—氨缓冲溶液 (0.5g 铬黑 T 溶于 10ml 氨缓冲溶液, 加酒精至 100ml) 2 滴, 应呈蓝色。如为紫红色, 表明含有 Ca, Mg, Fe, Al, Cu 等金属离子; 此时可加入 1 滴 0.01MEDTA 二钠盐溶液, 如能变为蓝色, 表明纯度尚可, 否则为不合格 (严格要求时须用 50ml 水样检查, 如加 1 滴 EDTA 不能变蓝即不合格)。

2. 氯离子: 水样 10ml, 加浓 HNO_3 1 滴和 0.1N AgNO_3 5 滴, 几分钟后黑色背景上观察应完全澄清, 无乳白色浑浊生成, 否则表明 Cl^- 较多。

3. pH 值: 应在 6.5—7.5 范围以内。水样加 0.1% 甲基红指示剂应呈黄色; 加 0.1% 溴百里酚蓝指示剂应呈草绿色或黄色, 不能呈蓝色; 加 1% 酚酞指示剂应完全无色。pH 也可用广泛 pH 试纸检查。纯水由于溶有微量的 CO_2 , pH 常稍小于 7, 太小则表明溶解的 CO_2 太多, 或者离子交换器有 H^+ 泄漏, 太大则表明 HCO_3^- 太多, 或者离子交换器有 OH^- 泄漏。

单项分析用的纯水有时须作单项检查, 例如测定氨时须检查无氨或无酸碱; 测磷时须检查无磷等。

某些微量元素分析和精密分析需要纯度很高的水, 可将普通水用硬质玻璃蒸馏器加少量 KMnO_4 (氧化有机质), 并视需要, 加少量 H_2SO_4 (防 NH_3 等蒸出) 或加少量的 NaOH (防 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 等蒸出) 重新蒸馏, 制成“重蒸馏水”; 也可用重交换法制取优质去离子水。

1-1.2 试剂的选用和保藏^[1]

“试剂”应该是指市售原包装的“化学试剂”或“化学药品”。用试剂配成的各种溶液称为某某“试液”。但这些称呼并不严格, 常常是混用的。

我国化学试剂的规格, 根据化学工业部部颁标准。

HG3-119-64 规定, 分为下列三级。①优级纯: 属一级试剂, 标签颜色为绿色, 这类试剂的杂质很低, 主要用于精密的科学研究和分析工作。相当于进口试剂“G.R”(保证试剂)。②分析纯, 属于二级试剂, 标签颜色为红色, 这类试剂的杂质含量低, 主要用于一般的科学研究和分析工作。相当于进口试剂的“A.R”(分析试剂)。③化学纯: 属于三级试剂, 标签颜色为蓝色。这类试剂的质量略低于分析纯试剂, 用于一般的分析工作。相当于进口试剂“C.P”(化学纯)。

除上述试剂外, 还有许多特殊规格的试剂, 如指示剂, 基准试剂, 光谱纯试剂, 生化试剂, 生物染色剂, 色谱用试剂及高纯工艺用试剂等。

土壤农化常规分析中一般都用化学纯试剂配制溶液。标准溶液和标定剂通常都用分析纯或优质纯试剂。精密分析用的标定剂等有时需选用更纯的基准试剂 (绿色标志)。光谱分析用的标准物质有时须用光谱纯试剂 (S.P), 其中近于不含能干扰待测元素光谱的杂质。

不同级别的试剂价格有时相差很多。因此,不需要用高一级试剂时就不要用它;相反,有时经过检验,则可用较低级的试剂,例如经检查(空白试验)不含氮的化学试剂(L.R,四级、蓝色标志)甚至工业用(不属试剂级)的浓 H_2SO_4 和 NaOH ,也适用于全氮的测定。

试剂的种类繁多,贮藏时应按照酸、碱、盐、单质、指示剂、溶剂、有机试剂等类分别存放。盐类试剂最多,可先按阳离子顺序排列,同一阳离子的盐类再按阴离子顺序排列。强酸、强碱、强氧化剂、易燃品、异臭和易挥发性试剂应另行单独存放于阴凉、干燥、通风之处,试剂橱中更不得放置 NH_3 水和浓 HCl 等挥发性药品,否则会使全橱试剂都遭污染。定氮用的浓 H_2SO_4 和定钾用的各种试剂溶液尤须严防 NH_3 的沾污,否则会引起分析结果的严重错误。 NH_3 水和 NaOH 吸收空气中的 CO_2 后,对 Ca 、 Mg 、 N 的测定也能产生干扰。开启 NH_3 水、乙醚等易挥发性试剂时须先充分冷却、瓶口不要对着人,慎防试剂喷出发生事故。过氧化氢溶液能溶解玻璃的碱质而加速 H_2O_2 的分解,所以须用塑料瓶或内壁涂腊的玻璃瓶贮藏;波长为 320—380nm 的光线也会加速 H_2O_2 的分解,故最好贮于棕色瓶中,并藏于阴凉处,高氯酸的浓度在 70% 以上时,与有机物质如纸炭、木屑、橡皮、活塞油等接触容易引起爆炸的危险品。50—60% HClO_4 即较安全。氢氟酸有很强的腐蚀性和毒性,除能腐蚀玻璃以外,滴在皮肤上即产生剧痛和难以痊愈的烧伤,特别是在指甲上,因此,使用 HF 时应戴橡皮手套,并在通风橱中进行操作。氯化亚锡等易被空气氧化或吸湿的试剂,必须注意密封保存。

1-1.3 常用器皿的性能、选用和洗涤

1-1.3.1 玻璃器皿 玻璃器皿大多数是用软质玻璃或硬质玻璃制成的。

软质玻璃(又称普通玻璃)是含有由二氧化硅(SiO_2),氧化钙(CaO),氧化钾(K_2O),三氧化二铝(Al_2O_3),三氧化二硼(B_2O_3),氧化钠(Na_2O)等成分制成的,有一定的化学稳定性,热稳定性和机械强度,透明性好,易于灯焰加工焊接,但热膨胀系数大,易炸裂破碎,因此多制成不需加热的仪器。如试剂瓶、漏斗、量筒、玻璃管等。

硬质玻璃(即硬料)的主要成分是二氧化硅(SiO_2)、碳酸钾(K_2CO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、碳酸镁(MgCO_3)、硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、氧化锌(ZnO)、三氧化铝(Al_2O_3)等,也称为硼硅玻璃。如我国的“95料”,G.G-17耐高温玻璃和美国的 Pyrex 玻璃等。硬质玻璃的耐温、耐腐蚀及抗击性能好,热膨胀系数小,可耐较大温差(一般在 300°C 左右),可制成加热的玻璃器皿,如各种烧瓶、试管、蒸馏器等。但不能用于 B 、 As 等元素的测定。

此外,根据某些分析工作的特殊要求,还有石英玻璃,无硼玻璃,高硅玻璃等。

容量器皿的容积并非都十分准确地与它所标出的大小相符,如量筒、烧杯等。但定量器皿如滴定管、移液管或吸量管等,它们的刻度是否精确,常常需要校准,关于校准方法,可参考有关书籍。

玻璃容量器皿的允许误差,见表 1—1。

表 1—1 玻璃容量器皿的允许误差

容 积 (ml)	误 差 限 度(ml)			
	滴 定 管	吸 量 管	移 液 管	容 量 瓶
2		0.01	0.006	
5	0.01	0.02	0.01	
10	0.02	0.03	0.02	0.02
25	0.03		0.03	0.03
50	0.05		0.05	0.05
100	0.10		0.06	0.08
200				0.10
250				0.11
500				0.15
1000				0.20

玻璃器皿的洗涤要则是“用毕立即洗刷”。如待污物干结后再洗，必将事倍功半。烧杯、三角瓶等玻璃器皿，一般用自来水洗刷，并用少量纯水淋洗 2—3 次即可，每次淋洗必须充分沥干后再洗第二次，否则洗涤效率不高。洗净的器皿内壁应能均匀地被水湿润，不沾水滴。一般污痕可用洗衣粉（合成洗涤剂）刷洗或用铬酸洗液浸泡后再洗刷。含砂粒的去污粉不宜用来擦洗玻璃器皿的内壁，特别是不要用它刷洗量器（量筒、容量瓶、滴定管等）的内壁以免擦伤玻璃。用上法不能洗去的特殊污垢，须将水沥干后选用适当的洗涤液浸泡刷洗。例如，多数难溶于水的无机物（铁锈、水垢等）用废弃的稀 HCl 或稀 HNO₃；油脂用温热的铬酸洗涤液（温度视玻璃质量和洗涤的难易而定）或碱性酒精洗液或碱性 KMnO₄ 洗液；盛 KMnO₄ 后遗下的 MnO₂ 等氧化性难溶物用 SnCl₂ 的 HCl 液或草酸的 H₂SO₄ 液；难溶的银盐（AgCl, Ag₂O 等）用 Na₂S₂O₃ 液或 NH₃ 水；铜蓝痕迹和钼磷喹啉、钼酸（白色 MoO₃ 等）用稀 NaOH 液；四苯硼钾用丙酮等。用过的各种洗液都应倒回原瓶，以备再用。器皿在用清水充分洗刷并用纯水淋洗几次（洗涤液的配制见附表 8）。

1-1.3.2 瓷、石英、玛瑙器皿 瓷器皿 实验室所用的瓷器皿，实际上是上釉的陶器，因此，瓷器的许多性质主要由釉的性质所决定。它的熔点较高（1410℃）可耐高温灼烧，如瓷坩埚可以加热至 1200℃，灼烧后重量变化小，故常常用来灼烧沉淀和称重。它的热膨胀系数为 $3-4 \times 10^{-6}$ ，在蒸发和灼烧操作过程中，应避免温度的骤然变化和加热不均匀现象，以防破裂。瓷器皿对酸、碱等化学试剂的稳定性较玻璃器皿的稳定性为好，然而同样不能和氢氟酸接触，过氧化钠及其它碱性熔剂也不能在瓷皿或瓷坩埚中熔融。

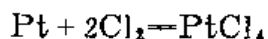
石英器皿 它的主要化学成分是二氧化硅，除氢氟酸外，不与其它的酸作用，在高温时，能与磷酸形成磷酸硅，易与苛性碱及碱金属碳酸盐作用，尤其在高温之下，浸蚀更快，然而可以进行焦硫酸钾熔融。石英器皿对热稳定性好，在约 1700℃ 以下不变软，不挥发，但在 1100—1200℃ 开始失去玻璃光泽，由于其热膨胀系数较小，只有玻璃的 1/15，故耐热冲击性好，石英器皿价格较贵，脆而易破碎，使用时需特别小心。石英器皿的洗涤方法，大体与玻璃器皿相同。

玛瑙器皿 玛瑙是 SiO_2 胶溶液分期沿石空隙向内逐渐沉积成的极薄同心层或平层块体，可制成耐磨钵和杵，用于土壤全量分析时研细土样和某些固体试剂。

玛瑙质坚而脆，容易破裂，使用时可以研磨，但切勿将杵击撞研钵，更要注意勿摔落地上。玛瑙导热性能不良，加热时容易破碎，所以无论在任何情况下都不得烘烤或加热。玛瑙是层状多孔体，液体能渗入层间内部，所以玛瑙研钵不要用水浸洗。

1-1.3.3 铂质器皿 铂的熔点很高 (1774°C) 导热性好，吸湿性小，质软，能很好地承受机械加工，常用铂与铱或铑的合金（质较硬）制作坩埚和蒸发皿等分析用器皿。铂的价格很贵，约为黄金的 9 倍，故使用铂器皿时要特别注意其性能和使用规则。

铂对化学试剂比较稳定，特别是对氧很稳定，也不溶于单独的 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 、 HF ，但易溶于易放出游离 Cl_2 的王水，生成褐红色稳定的络合物 H_2PtCl_6 。



铂在高温下对一系列的化学作用是非常敏感的。例如，高温时能与游离卤素 (Cl_2 、 Br_2 、 F_2) 生成氯化物，与强碱 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等共熔也能变成可溶性化合物，但 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和助熔剂 Fe_2SiO_7 、 KHSO_4 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 CaCO_3 等仅稍有侵蚀，尚可忍受，灼热时会与金属 Ag 、 Zn 、 Hg 、 Sn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 Fe 等生成比较易熔的合金，与 B 、 C 、 Si 、 P 、 As 等生成变脆的合金。

根据铂的这些性质，使用铂器皿时应注意下列各点。

1. 铂器易变形、勿用力捏或与坚硬物性碰擦。变形后可用木制模具整形。

2. 勿与王水接触，也不得用 HCl 处理硝酸盐或 HNO_3 处理氯化物。但可与单独的强酸共热。

3. 不得熔化金属和一切高温下能析出金属的物质、金属的过氧化物、氰化物、硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐、苛性碱等、磷酸盐、砷酸盐、铋酸盐也只能在电炉中（无碳等还原性物质）熔融赤热的铂器皿不得用铁钳夹取（须用镶有铂头的坩埚钳）并应放在干净的泥三角架上，慎勿接触铁丝。石棉垫板也须灼尽有机物后才能应用。

4. 铂器应在电炉上或在喷灯上加热，不允许用还原焰，特别是有烟的火焰加热；灰化滤纸和有机样品时也须先在通风条件下低温灰化，然后再移入高温电炉灼烧。

5. 铂器皿长久灼烧后有重结晶现象而失去光泽，容易裂损。可用滑石粉的水浆擦拭，恢复光泽后洗净备用。

铂器皿的洗涤可用单独的 HCl 或 HNO_3 煮沸溶解一般的难溶的碳酸盐和氧化物，耐酸的氧化物可用 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 或 KHSO_4 熔融，硅酸盐可用 Na_2CO_3 、硼砂熔融，或用 HF 加热洗涤。熔融物须倒入干燥的容器、切勿倒入水盆或湿缸，以防爆溅。

1-1.3.4 银、镍、铁器皿 铁、镍的熔点高（分别为 1535°C 和 1452°C ），银的熔点较低 (961°C)，对强碱的抗蚀力较强 (Ag 最强， Ni 次之， Fe 较易受蚀)，价较廉。这三种金属

器皿的表面却易氧化而致改变重量，故不能用于沉淀物的灼烧和称重。它们最大优点是可用于一些不能在瓷或铂坩埚中进行的样品熔融，例如 Na_2O_2 和 NaOH 熔融等，一般只需 700°C 左右，仅约 10 分钟即可完成。熔融时可用坩埚钳，夹好坩埚和内容物，在喷灯上或电炉内转动，勿使底部局部太热而易致穿漏。铁坩埚一般可熔融 15 次以上，虽较易损坏，但价廉还是可取的。

1-1.3.5 塑料器皿 普通塑料器皿一般是用聚乙烯或聚丙烯等热塑料而成的聚合物。低密度的聚乙烯塑料，熔点 108°C 加热不能超过 70°C ，高密度的聚乙烯塑料，熔点 135°C ，加热不能超过 100°C ，它的硬度较大。聚乙烯或聚丙烯塑料的化学稳定性和机械性能好，可代替某些玻璃金属制品。在室温下，不受浓盐酸、氢氟酸、磷酸或强碱溶液的影响，只有被浓 H_2SO_4 （大于 60%）、浓硝酸、溴水及其它强氧化剂慢慢浸蚀。有机溶剂会浸蚀塑料，故不能用塑料瓶贮存。而贮存水，标准溶液和某些试剂溶液比玻璃容器优越，尤其适用于微量物质分析。

聚四氟乙烯 它们的化学稳定性和热稳定性好，是耐热性能最好的有机材料，使用温度可达 250°C 。当温度超过 415°C 时，急剧分解。聚四氟乙烯耐腐蚀性好，对于浓酸（包括 HF ）浓碱或强氧化剂，皆不发生作用。可用于制造烧杯、蒸发皿、表面皿等。聚四氟乙烯制的坩埚能耐热至 250°C （勿超过 300°C ），可以代替坩埚进行 HF 的处理，塑料器皿对于微量元素和钾、钠的分析工作尤为有利。

1-1.3.6 石墨器皿 石墨是一种耐高温材料，在还原条件下，即使达到 2500°C 左右，也不熔化，只在 3700°C （常压）升华为气体，石墨有很好的耐腐蚀性，无论有机溶剂或无机溶剂都不能溶解它。在常温下不与各种酸、碱发生化学反应，只是在 500°C 以上才与硝酸强氧化剂等反应。此外，石墨的热胀系数小，耐急冷热性也好。其缺点是耐氧化性能差，随温度的升高，氧化速度逐渐加剧。常用的石墨器皿有石墨坩埚和石墨电极等。

1-1.4 滤 纸

滤纸分为定性和定量滤纸两种。

定性滤纸灰分较多，供一般的定性分析用，不能用于重量分析。

定量滤纸经盐酸和氢氟酸处理，蒸馏水处理，灰分很少，适用于精密的定量分析。此外还有用于色谱分析用的层析滤纸。

选择滤纸要根据分析工作对过滤沉淀的要求和沉淀性质及其量的多少来决定。

定量滤纸的类型、规格、适用范围见表 1—2 和表 1—3。

定性滤纸 定性滤纸的类型与定量滤纸相同（无色带标志）。灰分含量 $< 0.2\%$ 。

国外某些定量滤纸的类型有 Whatman 41 S.S.589/1（黑带）粗孔，Whatman 40 S.S.589/2（白带）中孔，Whatman 42 S.S.589/3（蓝带）细孔。

表 1—2 国产定量滤纸的类型和适用范围

类 型	色 带 标 志	性 能 和 适 用 范 围
快 速	白	纸张组织松软, 过滤速度最快, 适用于保留粗度沉淀物, 如氢氧化铁等
中 速	蓝	纸张组织较密, 过滤速度适中, 适用于保留中等细度沉淀物, 如碳酸锌等
慢 速	红	纸张组织最密, 过滤速度最慢, 适用于保留微细度沉淀物, 如硫酸钡等

表 1—3 国产定量滤纸的规格

圆形直径 (cm)	7	9	11	12.5	15	18
灰分每张含量(g)	3.5×10^{-5}	5.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.2×10^{-4}

1-2 土壤农化分析的误差和数据处理

1-2.1 误差和允许误差

土壤农化分析的误差主要来源于采样和样品制备 (采样误差), 其次才是来自分析过程 (分析误差)。

采样误差 属于偶然误差的范畴。偶然误差的产生符合数学上的概率规律, 是按照正态分布曲线分布的, 是可以利用数学统计方法测度的。欲求减小采样误差, 必须根据分析目的, 采取各种有效措施, 进行正确的采样。关于土壤、植物、肥料的详细采样问题和具体方法, 将在有关章节中分别讲述。

分析误差 包括系统误差和偶然误差两大类。系统误差或称恒定误差, 包括仪器误差、试剂误差、方法误差、个人误差等, 它的变异是同一方向的, 即导致结果偏高的误差总是偏高, 偏低的总是偏低, 在重复测定时会重复出现的, 所以较易采取各种方法测定它的大小而予以校正。偶然误差或称不定误差, 是指某些偶然因素, 例如气温、气压、湿度的改变, 仪器的偶然缺陷或偏离, 操作的偶然丢失或沾污等外因引起的误差, 它的变异方向不定, 或正或负, 所以难以测定。但是偶然误差的出现也是有规律性的, 如上所说, 是按照正态分布曲线分布的, 因此可用“仔细地进行多次平行测定, 取其平均值”的方法来减免它。

至于因为工作粗枝大叶, 或未遵守操作规程, 或者理解不够, 造成读数、记录、计算等错误, 或加错试剂, 弄错分析步骤等, 这类不应发生的差错不叫误差, 只能称之为错误。错误是完全可以改正的。

分析结果的准确度主要是由系统误差决定的; 精密度则是由偶然误差决定的。精密度高的不一定准确度也高, 如果没有较高的精密度, 则很少可能获得较高的准确度。准确度常用以真实结果为标准的误差的大小来衡量。

$$\text{绝对误差} = \text{分析结果} - \text{真实结果}$$

$$(1-1)$$

$$\text{相对误差 (\%)} = \frac{\text{分析结果} - \text{真实结果}}{\text{真实结果}} \times 100\% \quad (1-2)$$

精密度常用以实测的平均值为标准的偏差的大小来表示。

$$\text{绝对偏差} = \text{分析结果} - \text{平均值} \quad (1-3)$$

$$\text{相对偏差 (\%)} = \frac{\text{分析结果} - \text{平均值}}{\text{平均值}} \times 100\% \quad (1-4)$$

误差和偏差虽有不同含义,但二者又是难以截然区分的,因为即使由许多分析技术水平较高的人员进行多次仔细测定所得的“真实结果”,实质上还是一个实测的“平均值”,用它来计算误差,实质上还是偏差。因此在实际工作中就不必去严格区分误差和偏差,可以笼统地用公差一词来表示允许误差。在一般分析工作中通常只做两次平行测定,为简单计,可以用两个数值的“相差”(绝对相差或相对相差,都不计正、负号)来说明分析结果的符合程度。

允许误差是衡量分析结果的精密度是否符合要求的一种标准,是总结实际分析情况后订立的。两次平行测定结果的相差超过允许值,称为“超差”,该项分析就应该重做。

确定允许差数的大小,要综合考虑:①生产和科研工作的要求;②分析方法可能达到的准确和精密度;③样品成分的复杂程度;④样品中待测成分含量的高低等因素。测定高含量的成分时,允许绝对误差较大而允许相对误差较小,测定低含量成分时,允许绝对误差较小而允许相对误差较大。常量成分(含量在0.1%或1%以上)的允许误差可用绝对或相对误差表示;微量成分(含量在0.1%或1%以下)的允许误差则只用绝对误差表示,因为这时相对误差很大,已不必要用它来表达误差的大小了。表1—4所列分析结果的允许误差范围,可作为根据含量拟定允许误差的一般参考范围。各部门具体分析允许误差应由国家主管部门规定。土壤、植物分析现在还没有法定的允许误差。表1—5是中国科学院南京土壤研究所拟订的土壤分析结果允许相差,可供参考使用。

表 1—4 分析结果的允许相差范围

样品中待测成分的含量 (%)	两次分析结果的允许绝对相差 (%)	相对相差范围 (%)
常 量 成 分 分 析		
80—100	0.30	0.4—0.3
40—80	0.25	0.6—0.3
20—40	0.20	1.0—0.5
10—20	0.12	1.2—0.6
5—10	0.08	1.6—0.8
1—5	0.05	5.0—1.0
0.1—1	0.03	30—3.0
微 量 成 分 分 析*		
1.0	0.0x	—
0.1	0.0x—0.00x	—
0.01	0.00x	—
0.001	0.00x—0.000x	—

* 微量成分分析允许绝对相差中的x号表示可变数字。

表 1—5 土壤分析结果允许误差 (2 次平行测定结果之间所允许的差数)

分 析 项 目	分 析 方 法	允 许 绝 对 相 差
灼失	重量法	0.10%
有机质	$K_2Cr_2O_7$ 容量法	0.05%
全 N	$H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 法	0.005%
碱解 N	蒸馏法	5ppm
全 P_2O_5	比色法	0.005%
速效 P	比色法	0.5—1ppm
全 K_2O	火焰光度计法, 四苯硼重量法或容量法	0.05%
速效 K	火焰光度计法, 四苯硼比色法	5ppm
交换量	容量法	0.5me/100g 土
交换性 Ca	容量法	0.05—0.2me/100g 土
交换性 Mg	容量法	0.3me/100g 土
交换性 K	火焰光度法	0.05me/100g 土
交换性 Na	火焰光度法	0.10me/100g 土
交换性酸	容量法	0.05me/100g 土
水解性酸	容量法	0.2me/100g 土
全盐量	重量法	0.005—0.02%
阴离子: CO_3^{2-}	容量法	0.05me/100g 土
HCO_3^-	容量法	0.03me/100g 土
Cl^-	容量法	0.01—0.1me/100g 土
SO_4^{2-}	容量法	0.05—0.20me/100g 土
阳离子: Ca^{2+}	比色法	0.05me/100g 土
Mg^{2+}	EDTA 容量法	0.02me/100g 土
K^+	EDTA 容量法	0.03me/100g 土
Na^+	火焰光度计法	0.05me/100g 土
阳离子与阴离子比较	火焰光度计法	0.2me/100g 土
$CaCO_3$	差减绝对值	$\pm 0.2-2me/100g$ 土
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	气量法	0.50%
SiO_2	容量法	0.050%
SiO_2	重量法	0.40%
Fe_2O_3	容量法	0.05%
Fe_2O_3	重铬酸钾容量法	0.15%
Fe_2O_3	比色法	0.15%
Al_2O_3	差减法	0.30%

摘自中国科学院南京土壤研究所, 1978, 《土壤理化分析》第553—554页, 上海科学技术出版社。

1-2.2 误差的检验和减免

偶然误差可以用仔细地进行多次测定, 取其平均值的方法来减免, 详见 1-2.3.3 平均值的讨论。

系统误差如在允许误差范围内, 一般不必校正; 如果很大, 须用下列适当方法检验并预校正。

1. 对照试验 用标准样品 (或参比样品) 进行对照试验, 或者用标准方法 (或参比方法) 进行对照, 或者由本单位不同人员或不同单位进行分析对比 (即所谓“内检”或“外

检”),都可以检验和校正分析结果的误差。

在研究新的分析方法时,也常用类似的对照试验的方法来检验新方法的可靠性。例如:

(1) 用标准方法(或参比方法)与新方法作对比试验,两法的结果如能符合,即说明新方法是可靠的;如有差别,也可以用校正系数校正。例如 $K_2Cr_2O_7$ 滴定法测定土壤有机质的结果,因氧化不完全而恒低于标准的干烧法,可用一氧化系数校正之。但若校正系数太大,说明分析方法的问题较大,此时不宜采用校正系数。

(2) 用回收试验分析方法的准确度:用已知量待测成分的纯物质或标准溶液按照所定操作步骤和条件进行测定,计算回收率。

$$\text{回收率}(\%) = \frac{\text{测得值}}{\text{已知量}} \times 100\%$$

回收率越接近 100%,说明方法越准确。如果要求的允许误差为 $\pm 2\%$,则回收率应在 > 68 和 $< 102\%$ 之间,否则即不合要求。为了使已知溶液和样品待测液的组成相近,以消除溶液中其他成分可能产生的干扰影响,最好把已知量的待测成分加入样品溶液,与另一份样品溶液同时测定,由二者之差与已知加入量计算回收率,所得结果当更为可靠。此法常称为“标准加入法”,实际上也是一种对照实验。

2. 空白试验 除了不加样品以外,完全按照样品测定的同样操作步骤和条件进行测定,所得结果称为空白试验值,用以校正样品的测定值,减少试剂、仪器误差和滴定终点等所造成的误差。

3. 试剂提纯 空白试验值很大时,应该用提纯剂和改用不受试剂侵蚀沾污的适当器皿等办法来解决。

4. 仪器校准 必要时可对衡器、量器如砝码、容量瓶、移液管、滴定管等进行校准。以减免仪器误差。仪器校正方法可参阅有关定量分析参考书。

1-2.3 分析数据的统计处理〔2〕

分析数据和其他测量数据一样,具有两个特点。一是存在波动,数据表现出参差不齐;二是在波动的数据中呈现一定的规律性。应用数理统计方法,就是从波动的数据中寻求它们的规律性。因此对于分析数据必须加以整理,简化和分析。本节简要介绍一些计算规则和几种常用统计值的计算及其应用意义。

1-2.3.1 分析结果的表示方法 测定土壤、植物、肥料中各种成分含量或性状(例如土壤有机质,交换量,植物蛋白质,脂肪,肥料的腐殖酸等)时,通常都用该成分或性状的量直接表示。但在表示各种元素或离子的含量时,由于元素存在的形式往往是多种的(例如土壤磷有多种有机和无机磷化合物形态),所以一概以元素(或离子)表示为宜。但过去在矿物和岩石全分析中,为了要校核全分析的结果,曾用元素的氧化物形式来表示测定结果。现在肥料工业部门,甚至在土壤全量分析(非全分析)中,仍有沿用氧化物表示

元素含量的习惯，因此在处理分析数据时必须注意换算，以免应用数据时造成严重错误。今后最好能通过讨论和协商，取得一致的表示形式，免除不必要的麻烦、混乱和错误。

表示各种成分含量的方式，应该根据含量的高低来选用。常量成分一般以% (百分率) 表示最为方便；微量成分例如土壤有效养分和微量元素等，则以选用 ppm (百万分率) 或 mg/100g 土 (每 100g 样品中所含该成分的毫克数) 表示为方便；为便于群众理解，也可以用公斤/亩等表示。有些性状或成分，例如土壤交换量和水溶性盐的阴、阳离子等，常以 me/100g 土 (每 100g 样品中所含该成分的毫克当量数) 来表示。处理分析数据时必须注意表示方式；必要时应予以换算。

1-2.3.2 有效数字和计算规则 有效数字在分析工作中，无论记录测量值或计算结果都要用到它。除特殊情况外，通常第一个非零数字算起，所有的确定数字再加一个不确定数字，称为有效数字。例如：在分析天平上称取样品 0.1035g，确定数字是“103”，最后一位“5”是不确定数字，所以说 0.1035 有四位有效数字。

有效数字计算应遵循以下规则：

(1) 记录测量数据只保留一位不确定数字，一般情况下，表示为末位有 ± 1 个单位或其下一个单位有 ± 5 个单位的绝对误差 (以下所举例子均以末位 ± 1 个单位)。

例 有效数字 2850，末位 0 为不确定数字。2850 的绝对误差为 ± 1 ；相对误差为 $\frac{1}{2850} \times 100 = 0.04\%$ 或 0.4% 。

(2) 所有记录的数字应根据有效数字的位数保留，其余的一律按“4 舍 6 入 5 留双”法则进行取舍，即凡末位有效数字后边的第一位数字大于 5 时，则在其前一位上加 1；小于 5 时，则将该数弃去不计；等于 5 时，如前一位为奇数，则在其值上加 1，如前一位为偶数，则将 5 弃去不计。例如 12.655，取四位有效数字应为 12.66，取三位有效数字应为 12.6。

(3) 在近似值相加或相减时，小数位数较多的近似值只要比小数位数最少的那个数多保留一位，其余的都按“4 舍 6 入 5 留双”将它们舍去。计算结果值应保留的小数点后的位数和原来近似值中小数点后的位数最少的那个相同。

例 求 50.1, 1.363, 0.5182 之和。

$$\begin{array}{r} 50.1 \\ 1.36 \\ + 0.52 \\ \hline 51.98 \text{ 保留 } 52.0 \end{array}$$

注意避免很接近的数值相减，因为这样会使有效位数减少，例如 $51.98 - 51.89 = 0.09$ ，原来四位有效数字经过相减后只留存了一位有效数字。

(4) 在两个近似值相乘或相除时，有效位数多的近似值只要比有效位数少的那个数多保留一位，其余都按“4 舍 6 入 5 留双”把它们舍去。计算结果值 (包括乘方，开方的

计算结果值,应保留的位数,从第一个非零数字算起,和原来近似值中有效位数少的那个相同。在对数计算中,所取的对数与真数的有效位数相同。

例 求 6.032 与 0.12 的乘积。

$$\begin{array}{r} 6.03 \\ \times 0.12 \\ \hline 1206 \\ 603 \\ \hline 0.7236 \end{array} \text{ 保留 } 0.72$$

例 $\sqrt{1.36} = 1.166\cdots$ 保留 1.17

例 $\log 15.3 = 1.18469\cdots$ 保留 1.18

(5) 在多步运算中,中间步骤的计算结果所保留的位数可比规定保留的位数多一位(必要时可多于一位)。常数项的有效位数可认为不受限制,需几位就写几位,且在计算时被认为是准确值,不存在误差。

(6) 表示精密度时,在多数情况下,只取一位有效数字,最多取二位有效数字,如 0.5%, 5‰, 1.5% 等。一个数的有效位数确定了该数的误差大小,因此,改变计量单位时不能改变有效位数。

例 24.0mg 可写为 $24.0 \times 10^3 \mu\text{g}$ 或 $2.40 \times 10^4 \mu\text{g}$,而不能写为 $24000 \mu\text{g}$,因为这样写致使三位有效数字变成了五位有效数字。

用上述有效数字运算规则处理分析数据,一般来说,已能满足普通分析工作的需要,因此有效数字及其运算规则得到广泛应用。

1-2.3.3 分析结果的常用统计值的计算 对一组参差不齐的数据,通过统计处理可以简捷明了地用几个统计值来表示它的集中性和离散性(波动大小)。表示数据集中性的统计值有平均值、中数、众数等;表示离散性的统计值有标准差、变异系数、全距(极差)和相对离差等。

(1) 平均值 ($\bar{x}$) 分析结果的精密度是由偶然误差决定的。偶然误差的出现符合正态分布曲线的 3 项规律,其中数值相等的正误差和负误差的发生机会相等的规律,可见取用几次测定的简单算术平均值以消除大部分偶然误差,用它来表示分析结果是很合理可靠的。平均值 ($\bar{x}$) 是体现数据集中趋势最常用的一种指标,它由数据总和除以样本数求得。

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N} \quad (1-5)$$

式中: $\sum x$ ——测量数据的总和;

N ——样本数。

但是有时仅采用平均值来说明一组数据是不全面的,有时甚至由此得出不正确的结论。下面几组简单的数据比较可清楚地看出,10 与 20, 14 与 16, 它们的平均值都是 15,

两个 15 的平均值也是 15, 显然这三组数据的误差是不同的。数据的波动是误差大小的反映, 因此数据的波动大小也是说明一组数据的重要指标。

(2) 标准差(S) 是衡量数据波动大小的有效量度, 其计算公式如下:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (1-6)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}}{N - 1}} \quad (1-7)$$

式中: $\sum (x - \bar{x})^2 = \sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{N}$ —— 离均差平方和,

$N - 1$ —— 自由度(注1), 记作df。

标准差的特点之一, 是它与平均值的大小无关。前三个例的平均值为 2, 标准差为 1; 另三个数据 1001, 1002, 1003, 它们的平均值为 1002, 标准差同样也是 1。

(1-6) 式或 (1-7) 式计算得到的 S, 是单个测定值的标准差, 是表示偶然误差大小的一种较好的数学方法。它对一组测定中的较大或较小误差感觉比较灵敏, 可以说明单次测定结果围绕平均值的密集程度, 即分析结果的精密度的大小。S 值小, 说明单次测定结果之间偏差小, 即密集度高, 平均值的代表性好, 亦即分析结果的精密度高。

(3) 标准误 (又称平均值的标准差)(S $\bar{x}$) 一组多次平行测定的结果用平均值的标准差 (S $\bar{x}$) 来表示该平均值的精密度的大小。S $\bar{x}$ 的大小与 S 及测定次数 N 有关。

$$S\bar{x} = \frac{S}{\sqrt{N}} \quad (1-8)$$

式中: S —— 标准差;

N —— 测定次数。

从 (1-8) 式可看出, S $\bar{x}$ 和 $\sqrt{N}$ 成反比, 即增加样本数可以减小标准误, 提高精密度。当 S $\bar{x}$ 值小, 说明平均值的精密度高。平均值的标准差是重要的指标, 它的表示方式是 $\bar{x} \pm S\bar{x}$ 。

(4) 变异系数 标准差和标准误具有变量原来的量度单位。当两个平均值进行比较时, 由于单位不同或数值本身差异太大, 不能直接判断变异的大小, 统计上用类似相对误差(注2)概念的变异系数 (C.V.), 来表示一组数据的相对离散度。它是不名数, 以百分率表示,

$$C.V. (\%) = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \quad (1-9)$$

例: 某分析室测定玉米含 P 量 (干基), 重复 4 次, 测定值为 0.48%, 0.37%, 0.47%, 0.40%, 计算平均值、标准差、标准误和变异系数。

(1) 平均值 $\bar{x}$;

$$\bar{x} = \frac{0.48 + 0.37 + 0.47 + 0.40}{4} = 0.43\%$$

(2) 标准差 S_x :

$$S = \sqrt{\frac{0.48^2 + 0.37^2 + 0.47^2 + 0.40^2 - \frac{(0.48 + 0.37 + 0.47 + 0.40)^2}{4}}{4 - 1}} = 0.054\%$$

(3) 标准误 $S_{\bar{x}}$:

$$S_{\bar{x}} = \frac{0.054}{\sqrt{4}} = 0.027\%$$

(4) 变异系数 C.V.:

$$C.V.\% = \frac{0.054}{0.43} \times 100 = 12$$

当用平均值表达一项分析结果时,应同时报道它的波动大小,这样既体现了这组测定值的集中性,又表达了它们的离散性。上例可写 $0.43 \pm 0.054\%$,也可写作 $0.43 \pm 0.027\%$,但应注意必须交待清楚所表达的统计概念,前者是 $\bar{x} \pm S$,后者是 $\bar{x} \pm S_{\bar{x}}$,否则是无法对结果予以评价的。此外,还需同时附有样本数 N 。

1-2.3.4 分析结果的审核 分析时的原始数据必须用专册按一定格式完整地记录,决不允许用零散纸张记载和事后补记,以免遗失或造成差错;分析过程中的异常现象也应随时记下,以备考查。分析结果在应用或报出以前,必须进行认真仔细的审核。

1. 校核所有原始数据和各步计算,并根据测量的精度确定有效数字的位数。
2. 进行上述必要的数学处理,包括可疑值的取舍,平均值和相差或误差等的计算。
3. 对照允许误差范围或标准样品(或参比样品)分析的结果,决定试样的测定结果能否通过。如果偶然误差太大,应做第三份复查。如果系统误差太大,必须检查其来源并预校正。如果偶因样品号码错乱等造成差错,更须查清纠正。

4. 根据各分析项目彼此间的内在联系和制约,进行分析结果合理性的判断。土壤分析项目较多时,这一工作尤为重要。例如:

(1) 耕地(旱地)表土的有机质一般含 $N6\%$ 左右(C/N 约为 $9-12$),所以全 $N\%$ 与有机质%之间应有下列近似关系:

$$\text{土壤全 } N\% \approx \text{土壤有机质}\% \times 0.06$$

$$\text{土壤有机质}\% \approx \text{土壤全 } N\% \times 17$$

林地表土的 C/N 大得多(可达 20 左右),即有机质含 N 低得多。在同一剖面中, C/N 从上层到下层逐渐减小。

土壤有机质和全氮含量与土壤质地等也有一定的关系。一般是粘重土较高于砂土,水田土壤较高于旱地土壤。

土壤碱解 N (扩散法)的含量与有机质和全 N 虽然没有明显的相关,但大致约在全

N 量的 6—8% 左右。

这些关系都可供判断有关项目分析结果的合理性时参考。

(2) 土壤全磷的含量与土壤母质、成土作用和耕作管理 (特别是磷肥的施用) 等都有关系。一般是石灰性土壤的全磷较高于非石灰性土壤, 强酸性土壤往往更低; 粘质土壤较高于砂质土壤, 有机质多的土壤, 全磷和有效磷都较丰富; 耕层表土较高于低层土壤。

(3) 土壤交换量与土壤质地和有机质 (胶体) 含量有明显的相关性, 当然与粘土矿物的种类也很有关系。土壤盐基饱和度与土壤 pH 值更有密切联系, 这是必然的。石灰性土壤总是盐基饱和的, pH 值总在 7.5—8.5 之间。

(4) 土壤水溶盐各组分之间的关系更显著, 对于分析结果合理性的检查很有帮助。例如, 土壤溶液或饱和浸出液在 25℃ 时的电导率 (以 mS/cm 为单位) 乘以 11, 即近似于水溶性盐的总浓度 (以 me/L 为单位); 土壤水浸出液或灌溉水的电导率乘以 12.5, 也近似于盐的总浓度 (单位均同上)。

烘干残渣 % 常稍大于阴、阳离子总量 %, 除非含有大量 HCO_3^- 时 (HCO_3^- 在烘烤时失 CO_2 和 H_2O , 重量减小一半)。

土壤水浸出液的 $\text{pH} > 8.3$ (酚酞变红), 表明有 CO_3^{2-} 存在; $\text{pH} > 9$, 表明有可滴定数量的 CO_3^{2-} 存在, 此时 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的浓度一般不超过 2 me/L; 当 HCO_3^- 浓度高时, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 的浓度也不会很高。不存在 CO_3^{2-} 时, HCO_3^- 的浓度很少超过 10 me/L; $\text{pH} < 7$ 时, HCO_3^- 常小于 3 或 4 me/L。

此外, 各地区, 各土类中各种元素的含量, 以及植物在不同生育期和不同部位中各成分的含量都有一个大致的范围。许多肥料 (特别是化肥) 的养分含量更有一定的级别指标, 这些数据在有关各章中都有说明, 在判断分析结果的合理性时, 务须予以充分考虑。

5. 在大批样品的常规分析时, 为了节约人力物力, 往往将 60—80% 的样品只做单份测定, 仅选 20—40% 的样品做暗码双份。所谓暗码, 就是双份的编号不排在一起, 而是与其他样品混排, 分析时并不知道哪两号是同一个样品。同时, 为了检查系统误差的大小, 在成批样品中可加 2—5% 样品数的标准样品 (或参比样品) 同时分析。在本单位进行这种双份测定和标准样品对照试验, 都称为 “内检”。必要时还可以选 5% 左右的样品, 送请协作单位用同一分析方法分析, 称为 “外检”, 更易查明分析室内的系统误差来源。

内检超过允许误差的个别样品, 应做第三份复查, 以决定结果的取舍。如果超差的样品数大于双份样品数的 $1/3$, 则应由原分析人将超差的全部样品作第三份复查, 同时并在未作双份测定的样品中选同数目的样品做第二份复查。如果第二次复查结果证明第一份的结果不错, 则除个别校正外, 其余均可通过; 如果证明不对, 则全部样品 (包括未复查的) 的结果均作无效。

遇此情况, 必须检查分样、编号、分析方法、试剂和仪器、个人操作等方面有无严重错误, 然后再决定怎样返工重做。

应该再次指出, 采样误差经常大于分析误差。因此要请采样人特别注意采样方法, 力

求采取代表性或典型性好的分析样品。

总之,分析工作是直接为生产或科研服务的,不仅要做到及时快速完成任务,更必须保证分析质量和结果准确可靠,因此审核工作是很重要的。当然,合理的采样和样品处理,分析样品的混匀和多点称样,减少仪器、试剂、操作误差,以及不断改进分析方法,是提高分析质量的基本和积极的措施,审核工作只是保证不将错误结果和建议送出而已。

1-2.3.5 注释

(注1) 统计上将样本分为大样本和小样本。一般样本数量 >30 称为大样本, <30 称为小样本。用小样本计算标准差时用 $N-1$ 代替 N ,以抵销大小样本计算 $\sum(x-\bar{x})^2$ 所出现的偏差。分析工作大都采用小样本,故多用 $N-1$ 计。

(注2) 相对误差是一个笼统说法,在一般分析方法中常用的是相对离均差($D = \frac{\sum |x - \bar{x}|}{N} \times 100$),

用以说明误差的允许范围。譬如,某定氮方法规定重复结果的相对离均差不得超过3%,相对离均差不是精密度的最好量度,其值往往偏高。过去应用较为普遍,现在逐渐为标准差系列(标准差,标准误差或置信度)所代替。

主要参考文献

- 〔1〕化学分析手册,中南矿冶学院分析化学教研组等编著,科学出版社, 1982。
- 〔2〕土壤农业化学常规分析方法,中国土壤学会农业化学专业委员会编, 科学出版社, 1983。

本书的术语和代号的说明

(1) 水 在试剂配制和操作步骤中所说的“水”，除特别说明以外，一律系指蒸馏水或去离子水。

(2) 试剂级别 除非另有说明，一般试剂溶液系指用化学纯（三级）试剂配制，标定剂和标准溶液则用分析纯（二级）或优级纯（一级）试剂。

(3) 定容 一定量的溶质溶解后，或取一整份溶液，在精密量器（容量瓶或比色管等）中准确稀释到一定体积（刻度），塞紧，反复颠倒摇混十几次，充分混匀为止，这一整个操作过程称为“定容”。因此，“定容”不仅指准确稀释，还包括充分混均的意思。

(4) 体积比 用液态试剂配制稀溶液时，有时用（1:1）、（1:4）等体积比的方式表示稀溶液的浓度。此时前一数字系指所用浓试剂的体积，后一数字系指加入水的体积。

(5) 百分数，% 结果计算中的%系指重量百分数，是%（w/w）的简写。配制稀试剂溶液时所说的%，通常系指（w/v），即将若干克溶质溶解后，稀释至100毫升或者把它溶于100毫升水中。配制浓溶液时则常指%（w/w），例如40%NaOH是以重量百分数计算的，因为浓度大时，%（w/v）与%（w/w）的差别就大了。此外，有时有人习惯于把浓盐酸等液态试剂当作纯物质（HCl）看待，配制稀溶液时所说的%是以体积计算的。例如，所谓10%HCl溶液，是用1体积浓盐酸加9体积水配成的，实际上是4.3%（w/w）HCl溶液；这一溶液的浓度最好用体积比1:9，或当量浓度1.2N表示，以免造成混乱。

(6) 百万分数，ppm 现应称兆分数。和百分数一样，可按重量或体积计算。表示极稀溶液的浓度时，常系ppm（w/v）。例如，0.5ppmP标准液，是指每一百万毫升（v）中含有0.5克（w）P的标准溶液，亦即每升中含0.5毫克，或每毫升中含0.5微克P的标准溶液。注意：ppm三个字母都是小写。

(7) pH值 氢离子克分子浓度（活度）的负对数，俗称酸碱度，索伦生（Sørensen, S, P, L.）首先提出此表示方式。浓度大于0.1或1N的酸碱溶液，即不再用pH表示。几个pH值的平均值，不能用简单算术平均方法计算，因为它们是对数的关系。注意：pH的p字是小写，H是大写。

(8) 本书中常用的符号或代号，以及国际制单位的词冠详见书末附表3和4。

第二章 土壤样品的采集和制备

2-1 土壤样品的采集

2-1.1 土壤的不均一性

土壤是一个很复杂的体系，包括有机的和无机的，有生命的和无生命的，固相、液相和气相，同时土壤剖面的组成也不一致。由于土壤是一个不均一体，因而给土壤样品的采集带来了很大困难。采取 1kg 样品，再在其中取出几克或几百毫克，而足以代表一定面积的土壤，似乎要比正确的化学分析还困难些。实验室工作者只能对来样的分析结果负责，如果送来的样品不符合要求，那么任何精密仪器和熟练的分析技术都将毫无意义。因此，分析结果能否说明问题，关键在于采样。

影响土壤不均一性的因素是错综复杂的，有自然因素包括地形（高度、坡度）、母质等，人为因素有耕作和施肥等等，特别是耕作施肥导致耕种土壤养分分布的不均匀，例如条施和穴施、起垄种植、深耕等措施，均能造成局部差异，这些都说明了土壤不均一性的普遍存在。表 2—1 是耕种土壤与未耕种土壤有效磷和有效钾的变异系数比较，可以看出耕种土壤的变异系数都大于相应未耕种土壤的变异系数。

表 2—1 耕种与未耕种表层土壤有效磷和有效钾的变异系数(CV%)的比较

土 地 利 用 类 型	变 异 系 数 (%)	
	有 效 磷	有 效 钾
耕 种 土 壤	51	71
未 耕 种 土 壤	33	31

分析测定，只能是样品，但要求通过样品的分析，而达到以样品论“总体”的目的。因此，采集的样品对所研究的对象（总体），必须具有最大的代表性。

所谓总体^[1]，是指一个从特定来源的，具有相同性质的大量个体事物或现象的全体。

所谓样品[“]是由总体中随机抽取出来的一些个体所组成的。因为个体之间是有变异的，因此，样品也必然存在着变异。由此看来，样品与总体之间，既存在着同质的“亲缘”联系，因而样品可作为总体的代表，但同时也存在着一定程度非异质性的差异，差异愈小，样品的代表性愈大，反之亦然。因此，必须十分注意所采集的样品的代表性。为了达到这个目的，必须避免一切主观因素，使组成总体的各个体，有同样的机会被选入样品。

亦即组成样品的个体应当是随机取自总体，而不是凭主观因素决定的。另一方面，在一组需要相互之间进行比较的诸样品（即样品 1、样品 2……样品 n ），应当有同样的个体数组成。

2-1.2 采样误差

土壤样品的代表性与采样误差的控制直接相关。例如，在一块不到 10 亩的同一类土壤上取 9 个样点，分别采 9 个土样，分析其速效磷的含量。每个土样称取两个分析样品作为重复。土壤中的速效磷用浸提液提取，吸取两分滤液作为重复进行磷的比色分析，测定结果和统计分析列于表 2—2 和表 2—3。

表 2—2 土壤速效磷的分析结果(P_2O_5 , ppm)

采样点代号	称 样 1		称 样 2		样品总和
	溶液 1	溶液 2	溶液 1	溶液 2	
1	30	30	28	28	116
2	25	25	26	27	103
3	38	38	39	39	154
4	24	23	26	26	99
5	26	26	27	28	106
6	30	28	30	27	117
7	36	36	34	32	138
8	27	26	29	28	110
9	25	25	24	26	100
Σx	261	256	263	263	1043
$\bar{x}$	29.0	28.4	29.2	29.2	
	28.7		29.2		

表 2—3 土壤速效磷分析结果的方差分析表

变异原因	平方和	自由度	均 方	F 值	$F^*_{0.05}$	$F^{**}_{0.01}$
样 品 间	694.72	8	86.84	58.25**	2.38	8.41
称 样 间	2.25	1	2.25	1.51	4.28	7.88
分 析 间	3.64	3	1.21	0.81	8.08	4.76
误 差	34.36	23	1.49			
总 计	734.97	35				

* 表示达到 5% 显著水准 ** 表示达到 1% 显著水准

从表 2—3 方差分析结果，说明样品间（即采样）的误差非常显著（达到 1% 显著水准），这是由于土壤的不均一性造成的，因此采样误差则比较难克服，一般在田间任意取若干点，组成混合样品，混合样品组成的点愈多，则其代表性愈大，但实际上因工作量太大，有时不易做到。因此采样时必须兼顾样品的可靠性和工作量，这充分说明代表性样品采集的重要性和艰巨性。

称样误差主要决定于样品的混合的均匀程度和样品的粗细。一个混合均匀的土样，在称取过程中大小不同的土粒有分离现象，因为大小不同的土粒化学成分不同，给分析结果带来差异。称样的量愈少，这种影响愈大。一般常根据称样的多少，决定样品的细度。分析误差是由分析方法、试剂、仪器以及分析工作者的判断产生的。一个经过严格训练的熟练分析人员可以使分析误差降至最低限度。从表 2—3 方差结果也证明称样和分析误差则很小（都没有达到差异显著水准）。

2-1.3 采样时间

土壤中有效养分的含量，随着季节的改变而有很大的变化。以速效磷钾为例，最大差异可达一至二倍。

土壤中有效养分含量随着季节而变化的原因是比较复杂的，无疑的土壤温度和水分是重要因素。温度和水分的影响表土比底土为明显，因为土表冷热变化和干湿变化较大。温度和水分还有它们的间接影响，例如冬季土壤中有效磷、钾均增加，在一定程度上是由于温度降低，土壤中有机酸有所积累，由于有机酸能与铁、铝、钙等离子络合，降低了这些阳离子的活性，增加了磷的活性，同时也有一部分非交换态钾转变成交换态。分析土壤养分供应情况时，一般都在晚秋或早春采集土样。总之，采取土样时要注意时间因素，同一时间内采取的土样分析结果才能相互比较。

2-1.4 混合样品采集的原则

混合样品是由很多点混合组成，它实际上相当于一个平均数，借以减少土壤差异。从理论上，每个混合样品的采样点愈多，即每个样品所包含的个体数愈多，则对该总体来说，样品的代表性就愈大。在一般情况下，采样点的多少，取决于采样的土地面积，土壤的差异程度和试验研究所要求的精密度等因素。研究的范围愈大，对象愈复杂，采样点数必将增加。在理想情况下，应该使采样的点和量最少，而样品的代表性又是最大，使有限的人力和物力，得到最高的工作效率。

土壤分析结果，应代表一定面积耕地的养分水平。过去因受分析工作速度的限制，一般偏重于在少数代表性田块上采取混合土壤样品，来进行分析，把结果推广到大面积的农业生产上，例如几百亩或几千亩。少数田块上所采集的混合样品，往往不能代表一个生产队或生产大队的肥料需求情况。有人做了这样的试验：在 240 亩的农田上，采取了 256 个土样（每 25m² 采一个混合样品）进行磷素养分水平的分析，得到的速效磷，有 161 个是“极低”，69 个是“偏低”，26 个是“高”（表 2—4）。

我们可以看到，就这 240 亩农田的整体来讲，对于磷肥的需要性是很明确的。通过详细的数学分析，说明有 80% 的土壤在不同程度上缺少磷素，并且在一定耕作条件下，也可以提出这块农田的磷肥施用量。但是如果只抽出少数样品来判断，可以引起错觉的机会还是不少的。近年来由于近代仪器的使用，分析工作的自动化，大大加快了分析工作的速

表 2-4 240亩土地上速效磷分析结果

速效磷(P_2O_5)斤/亩		样 本 数
3—9	极 低	161
10—17	偏 低	69
18—56	高	26
平均值 $\bar{x}=10.1$		256
		平均值标准差 $S\bar{x}=0.475$

度。在一定面积的土地上趋向于采取更多的土样,通过数学方法把大量数据加以统计,以获得更多的可靠的有用资料。

2-1.5 混合土样的采集

以指导农业生产或进行田间试验为目的的土壤分析,一般都采集混合土样。采集土样时首先根据土壤类型以及土壤的差异情况,把土壤划分成若干个采样区,我们称它为采样单元。每一个采样单元的土壤要尽可能均匀一致。一个采样单元包括多大面积的土地,由于分析目的不同,具体要求也不同。每个采样单元再根据面积大小,分成若干小单元,每个小单元代表面积愈小,则样品的代表性愈可靠。但是面积愈小,采样花的劳力就愈大,而且分析工作量亦愈大,那么一个混合样品代表多大面积比较可靠而经济呢?除不同土类必须分开来采样,一般可以从几亩到几十亩。原则上应使所采的土样能对所研究的问题,在分析数据中得到应有的反应。

由于土壤的不均一性,使各个体都存在着一定程度的变异。因此,采集样品必须按照一定采样路线和“随机”多点混合的原则。每个采样单元的样点数,一般常常是人为地决定5—10点或10—20点,视土壤差异和面积大小而定,但不宜少于5点。混合土样多般采集耕层土壤(0—15cm或0—20cm);有时为了解各土种的肥力差异和自身肥力变化趋势,可适当地采集底土(15—30cm或20—40cm)的混合样品。

采集混合样品的要求

(1) 每一点采取的土样厚度、深浅、宽狭应大体一致。

(2) 各点都是随机决定的,在田间观察了解情况后,随机定点可以避免主观误差提高样品的代表性,一般按S形线路采样,从图2-1三种土壤采样点的方式可以看出第一和第二两种情况容易产生系统误差,因为耕作、施肥等措施往往是顺着一定的方向进行的。

(3) 采样地点应避免田边、路边、沟边和特殊地形的部位以及堆过肥料的地方。

(4) 一个混合样品是由均匀一致的许多点组成的,各点的差异不能太大,不然就要

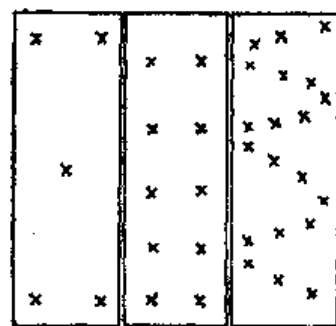


图 2-1 土壤采样点的方式
×代表采样点位置

根据土壤差异情况分别采集几个混合土样，使分析结果更能说明问题。

(5) 一个混合样品重在 1kg 左右，如果重量超出很多，可以把各点所采集的土壤放在一个木盆里或塑料布上用于捏碎摊平，用四分法对角取两份混合放在布袋或塑料袋里，附上标签，用铅笔注明采样地点、采土深度、采样日期、采样人，标签一式两份，一份放在袋里，一份扣在袋上。与此同时要做好采样记录。

2-1.5.1 试验田土样的采集 首先要求找到一个肥力比较均匀的土壤，使试验中的各个“处理”尽可能地少受土壤不均一性的干扰。肥料试验的目的是要明确推广的范围，因此我们必须知道试验是布置在什么性质的土壤上。在布置肥料试验时所采集的土壤样品，通常只采表土。试验田的取样，不仅在于了解土壤的一般肥力情况，而且希望了解土壤肥力差异情况，这就要求采样单元的面积不能太大。

2-1.5.2 大田土样的采样 对生产队和生产大队（村）土壤肥力进行诊断时，先要调查访问，了解生产队和生产大队的土壤、地形、作物生长、耕作施肥情况等，再拟定采样计划。就一个大队来讲，土壤类型、地形部位、作物布局等都可能有所不同，确定采样区（采样单元）后，采集混合土样。生产队土地面积较小，南方各省一般只有一二百亩，土类、地形等比较一致，群众常常根据作物产量的高低把自己的田块分成上、中、下三类，可以作为生产队采样的依据。

2-1.5.3 水田土样的采集 在水稻生长期间，地表淹水情况下采集土样，要注意地面要平，只有这样采样深度才能一致，否则会因为土层深浅的不同而使表土速效养分含量产生差异。一般可用具有刻度的管形取土器采集土样。将管形取土器钻入一定深度的土层，取出土钻时，上层水即流走，剩下潮湿土壤，装入塑料袋中，多点取样，组成混合样品，其原则与旱地采样一样。

2-1.6 剖面土样的采集

为了研究土壤基本理化性状，除了研究表土外，还常研究表土以下的各层土壤。这种剖面土样的采集方法，一般可在主要剖面观察和记载后进行。必须指出，土壤剖面按层次采样时，必须自下而上（这与剖面划分、观察和记载恰恰相反）分层采取，以免采取上层样品对下层的土壤的混杂污染，为了使样品能明显地反映各层次的特点，通常是在各层最典型的中部采取（表土层较薄，可自地面向下全层采样），这样可克服层次间的过渡现象，从而增加样品的典型性或代表性。样品重量也是 1kg 左右，其他要求与混合样品相同。

2-1.7 土壤盐分动态样品的采集

盐碱土中盐分的变化比土壤养分含量的变化还要大。土壤盐分分析不仅要了解土壤中盐分的多少，而常常要了解盐分的变化情况。盐分的差异性是有有关盐碱土的重要资料。在这样的情况下，就不能采用混合样品。

盐碱土中盐分的变化垂直方向更为明显, 由于淋洗作用和蒸发作用土壤剖面中的盐分季节性变化很大, 而且不同类型的盐土, 盐分在剖面中的分布又不一样。例如南方滨海盐土, 底土含盐分较重, 而内陆次生盐渍土, 盐分一般都积聚在表层。根据盐分在土壤剖面中的变化规律, 应分层采取土样。

分层采集土样, 不必按发生层次采样, 而自地表起每 10cm 或 20cm 采集一个样品, 取样方法多用“段取”, 即在该取样层内, 自上到下, 整层地均匀地取土, 这样有利于测盐量的计算。在研究盐分在土壤剖面中分布的特点时, 则多用“点取”, 即在该取样层的中部位置取土。根据盐土采样的特点, 应特别重视采样的时间和深度, 因为盐分上下移动受不同时间的淋溶与蒸发作用的影响很大。虽然养分采样也要考虑采样季节和时间, 但远不如对盐碱土的影响那样大。鉴于花碱土碱斑分布的特殊性, 必须增加样点的密度和样点的随机分布, 或将这种碱斑占整块田地面积的百分比估计出来, 按比例分配斑块上应取的样点数, 组成混合样品, 也可以将这种斑块另外组成一个混合样品, 用作与正常地段土壤的比较。

2-1.8 其他特殊样品的采集

群众常常送来有问题的植株和土壤, 要求我们分析和诊断。这些问题大致是某些营养元素不足包括微量元素, 或酸碱问题, 或某种有毒物质的存在, 或土中水分过多, 或底土层有坚硬不透水层的存在等。为了查证作物生长不正常的土壤原因, 就要采典型样品。在采集典型土壤样品时, 应同时采集正常的土壤样品。植株样品也是这样。这样可以比较, 以利诊断。在这样的情况下, 不仅要采集表土样品, 也要采底土样品。

测定土壤微量元素的土样采集, 采样工具要用不锈钢土钻、土刀, 塑料布、塑料袋等, 忌用报纸包土样, 以防污染。

2-1.9 采集土壤样品的工具

采样方法随采样工具而不同。常用的采样工具有三种类型: 小土铲、管形土钻和普通土钻(图 2-2)。

2-1.9.1 小土铲 在切割的土面上根据采土深度用土铲采取上下一致的一薄片(图 2-3)。这种土铲在任何情况下都运用, 但比较费工, 多点混合采样, 往往嫌它费工而不用它。

2-1.9.2 管形土钻 下部系一圆柱形

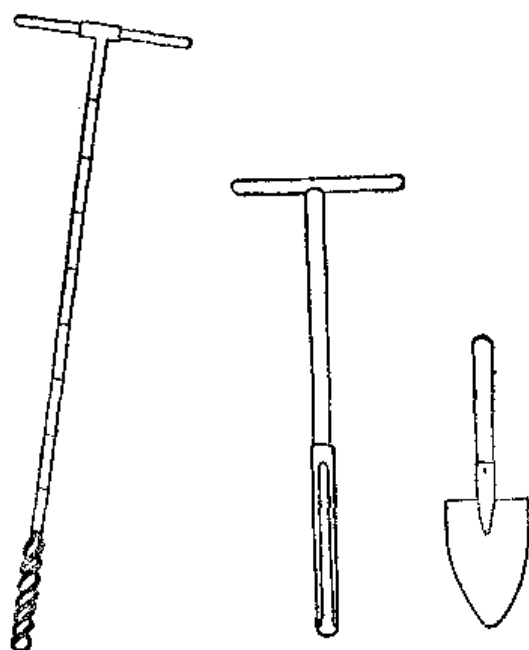


图 2-2 采样工具

开口钢管，上部系柄架，根据工作需要可用不同管径的管形土钻。将土钻插入土中，在一定土层深度处，取出一均匀土柱。管形土钻取土速度快，又少混杂，特别适用于大面积多点混合样品的采取。但它不太适用于很砂性的土壤，或干硬的粘重土壤。

2-1.9.3 普通土钻 普通土钻使用起来也是比较方便的，但它一般只适用于湿润的土壤，不适用于很干的土壤，同样也不适用于砂土。另外普通土钻容易混杂，亦系其缺点。

用普通土钻采取的土样，分析结果往往比其他工具采取的土样要低，特别是有机质、有效养分等的分析结果较为明显。这是因为用普通土钻取样，容易损失一部分表层土样。由于表层土往往较干，容易掉落，而表层土的有效养分、有机质的含量较高。

不同取土工具带来的差异主要是由于上下土体不一致。这也说明采样时应注意采土深度、上下土体保持一致。

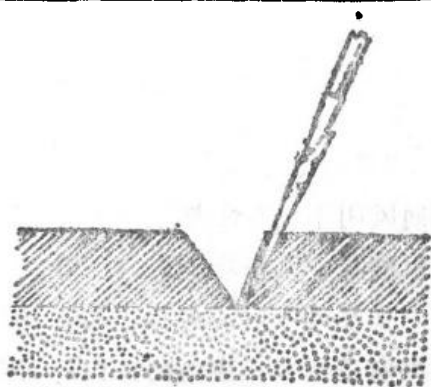


图 2-3 土钻取土

2-2 土壤样品的制备和保存

从野外取回的土样，经登记编号后，都需经过一个制备过程——风干、磨细、过筛、混匀、装瓶，以备各项测定之用。

样品制备目的是：(1) 应剔除土壤以外的侵入体（如植物残茬、石粒、砖块等）和新生体（如铁锰结核和石灰结核等），以除去非土样的组成部分；(2) 适当磨细，充分混匀，使分析时所称取的少量样品具有较高的代表性，以减少称样误差；(3) 全量分析项目，样品需要磨细，以使分解样品的反应能够完全和匀致；(4) 使样品可以长期保存，不致因微生物活动而霉坏。

2-2.1 新鲜样品和风干样品

为了样品的保存和工作的方便，从野外采回的土样都先进行风干，但是在风干过程中，有些成分如低价铁、铵态氮、硝态氮等会起很大的变化，这些成分的分析一般均用新鲜样品。也有一些成分如土壤 pH、速效养分，特别是速效磷、钾也有较大的变化。因此土壤速效磷、钾的测定，用新鲜样品还是用风干样品，就成了一个争论的问题。有人认为新鲜样品比较符合田间实际情况。也有人不同意这种看法，认为新鲜样品是暂时的田间情况，它随着土壤中水分状况的改变而变化，不是一个可靠的常数，而风干土样测出的结果是一个平衡常数，比较稳定和可靠，而且新鲜样品称样误差较大，工作又不方便。因此在实验室测定土壤速效磷、钾时，仍以风干土为宜。

2-2.2 样品的风干、制备和保存

2-2.2.1 风干 将采回的土样，放在木盘中或塑料布上，摊成薄薄的一层，置于室内通风阴干。在土样半干时，须将大土块捏碎（尤其是粘性土壤），以免完全干后结成硬块，难以磨细。风干场所力求干燥通风，并要防止酸蒸汽、氨气和灰尘的污染。

样品风干后，应拣去动植物残体如根、茎、叶、虫体等和石块、结核（石灰、铁、锰）。如果石子过多，应当将拣出的石子称重，记下所占的百分数。

2-2.2.2 粉碎过筛 风干后的土样，倒入钢玻璃底的木盘上，用木棍研细，使之全部通过 2mm 孔径的筛子。充分混匀后用四分法分成二部分，如图 2—4。一部分作为物理分析用，另一部分作为化学分析用，作为化学分析用的土样还必须进一步研细，使之全部通过 1mm 或 0.5mm 孔径的筛子。1927 年国际土壤学会规定通过 2mm 孔径的土壤作为物理分析之用，通过 1mm 孔径作为化学分析之用，人们一直沿用着这个规定。但近年来很多分析项目趋向于半微量的分析方法，称样量减少，要求样品的细度增加，以降低称样的误差。因此现在有人使样品通过

0.5mm 孔径的筛子。但必须指出，土壤 pH、交换性能、速效养分等测定样品不能研得太细，因为研得过细，容易破坏土壤矿物晶粒，使分析结果偏高。同时要注意，土壤研细主要使团粒或结粒破碎，这些结



图 2—4 四分法取样步骤图

粒是由土壤粘土矿物或腐殖质胶结起来的，而不能破坏单个的矿物晶粒，因此研碎土样时，只能用木棍滚压，不能用榔头锤打。因为矿物晶粒破坏后，暴露出新的表面，增加有效养分的溶解。

全量分析的样品包括 Si、Fe、Al、有机质、全氮等的测定则不受磨碎的影响，而且为了样品容易分解，需要将样品磨得更细。方法是：将样品铺开，划成许多小方格，用骨匙多点取出土壤样品约 20g，磨细，使之全部通过 100 目筛子。测定 Si、Al、Fe 的土壤样品需要用玛瑙乳钵研细，瓷研钵会影响 Si 的测定结果。

在土壤分析工作中所用的筛子有两种：一种以筛孔直径的大小表示，如孔径为 2mm、1mm、0.5mm 等，另一种以每英寸长度上的孔数表示。如每英寸长度上有 40 孔，为 40 目筛子（或称 40 号筛子），每英寸有 100 孔为 100 目筛子。孔子愈多，孔径愈小。筛目与孔径之间的关系可用下列简式表示：

$$\text{筛孔直径 (mm)} = \frac{16}{\text{每英寸孔数}}$$

1 英寸 = 25.4mm, 16mm = 25.4mm - 9.4mm (网线宽度)

2-2.2.3 保存 一般样品用磨口塞的广口瓶保存半年至一年，以备必要时查核之用。

样品瓶上标签须注明样号、采样地点、土类名称、试验区号、深度、采样日期、筛孔等项目。

标准样品是用以核对分析人员各次成批样品的分析结果，特别是各个实验室协作进行分析方法的研究和改进时需要有标准样品。标准样品需长期保存，不使混杂，样品瓶贴上标签后，应以石蜡涂封，以保证不变。每份标准样品附各项分析结果的记录。

2-3 土壤水分测定——烘干法

进行土壤水分含量的测定有两个目的：一是为了解田间土壤的实际含水状况，以便及时进行灌溉、保墒或排水措施，以保证作物的正常生长；或联系作物长相长势及耕作栽培措施，总结丰产的水肥条件；或联系苗情症状，为诊断提供依据。二是风干土样水分的测定，为各项分析结果计算的基础。前一种田间土壤的实际含水量测定，目前测定的方法很多，所用仪器也不同，在土壤物理分析中将会详细介绍，这里指的是风干土样水分的测定。

风干土中水分含量受大气中相对湿度的影响，不是土壤的一种固定成分，在计算土壤各种成分时不包括水分。因此一般不用风干土为计算的基础，而用烘干土作为计算的基础。分析时一般都用风干土，计算时就必须根据水分含量换算成烘干土。

2-3.1 原 理

把土样放在 105—110℃ 的烘箱中烘至恒重，则失去的重量为水分重量，即可计算土壤水分百分数。在此温度下土壤吸着水被蒸发，而结构水不致破坏，土壤有机质也不致分解。

2-3.2 操作步骤

取风干土样 5g 左右，放入已知重量的铝盒 (W) 中，在分析天平上称重 (W_1)，去盖放在烘箱中 (105—110℃) 烘 8 小时。取出，加盖后放在干燥器中冷却至室温 (约需半小时)，取出称重 (W_2)，再放入烘箱中 (105℃) 烘 3—5 小时，冷却后称重，以验证是否恒重 (恒重是一般的术语，实际上不容易做到，只要两次重量差不超过 3mg 就行了)。

2-3.3 结果计算

$$\frac{W_1 - W_2}{W_2 - W} \times 100\% = \text{土壤含水量}(\%)$$

风干土之重换算成烘干土之重为：

$$\text{烘干土之重} = \frac{\text{风干土之重}}{1 + \text{土壤含水量}(\%)}$$

参 考 文 献

- 〔1〕 南京农学院主编, 田间试验和统计方法第 11 页, 44—45 页, 农业出版社, 1979。

第三章 土壤有机质的测定

3-1 概 述

土壤有机质含量及其在肥力上的意义

土壤有机质是土壤中各种营养元素特别是氮、磷的重要来源。它还含有刺激植物生长的胡敏酸类等物质。由于它具有胶体特性，能吸附较多的阳离子，因而使土壤具有保肥力和缓冲性。它还能使土壤疏松和形成结构，从而改善土壤的物理性。它也是土壤微生物必不可少的碳源和能源。因此，除低洼地土壤外，一般来说，土壤有机质含量的多少，是土壤肥力高低的一个重要指标。

华北地区不同肥力等级的土壤有机质含量约为：高肥力地 $>1.5\%$ ，中等肥力地 $1.00-1.40\%$ ，低肥力地 $0.50-1.00\%$ ，薄砂地 $<0.50\%$ 。

南方水稻土肥力高低与有机质含量也有密切关系。据浙江省农业科学院土壤肥料研究所水稻高产土壤研究组报道，浙江省高产水稻土的有机质含量大部分多在 $2.36-4.82\%$ ，均较其邻近的一般田高。上海郊区高产水稻土的有机质含量也在 $2.50-4.00\%$ 范围之内。

我国东北地区雨水充足，有利于植物生长，而气温较低有利土壤有机质的积累，因此东北的黑土有机质含量高达 $4.00-5.00\%$ 以上。由此向西北，雨水减少，植物生长量逐渐减少，土壤有机质含量亦逐渐减少，如栗钙土为 $2.00-3.00\%$ ，棕钙土为 2.00% 左右，灰钙土只有 $1.00-2.00\%$ 。向南雨水多、温度高，虽然植物生长茂盛，但土壤中有有机质的分解作用增强，黄壤和红壤有机质含量一般为 $2.00-3.00\%$ 。对耕种土壤来讲，人为的耕作活动则起着更重要的影响，因此在同一地区耕种土壤有机质含量比未耕种土壤要低得多。影响土壤有机质含量的另一重要因素是土壤质地，砂土有机质含量低于粘土。

土壤有机质的组成很复杂，包括三类物质：

1. 分解很少，仍保持原来形态的动植物残体。
2. 动植物残体的半分解产物及微生物代谢产物。
3. 有机质的分解和合成而形成的特殊有机物质——腐殖质。

分析测定土壤有机质含量，实际包括了上述全部2、3两类及第1类的一部分有机物质，以此来说明土壤肥力特性是合适的。因为从土壤肥力角度来看，上述有机质三个组成部分，在土壤理化性质和肥力特性上，都起重要作用。但是在土壤形成过程中，研究土壤腐殖质中碳氮比的变化时则需严格剔除未分解的有机残体。

土壤有机质和土壤全氮含量之间有一定的相关性。土壤有机质一般约含氮 5% 左右，

故可从有机质的测定结果来估计土壤全氮的近似含量。

土壤全氮量(%) = 土壤有机质(%) × 0.05 (或 0.06)

土壤腐殖质及其分离的知识

腐殖质是由胡敏酸、富里酸等组成的，这些组成成分都是一种高分子化合物，是腐殖质形成过程中缩合程度不同的产物，不同土壤中它们的比例不同，在改善土壤肥力特性上起着更大的作用，因此胡敏酸与富里酸的比例（胡敏酸/富里酸），常常可以作为进一步说明土壤肥力的指标。如北京郊区随着大田改成菜园土，胡敏酸/富里酸由 1.83 增加至 2.47。因此在测定土壤有机质含量的基础上，再测定胡敏酸和富里酸的含量，将有助于进一步阐明土壤肥力的特点。另外，胡敏酸和富里酸与不同阳离子和不同形态的矿物质结合，呈松结合态和紧结合态，其中松结合态腐殖质在改善土壤结构、提高土壤肥力上尤为重要。因此测定松结合态的胡敏酸和富里酸及其比例，在农业上意义更大。

分离和测定松结合态的胡敏酸和富里酸快速而又较正确的方法，可用焦磷酸钠

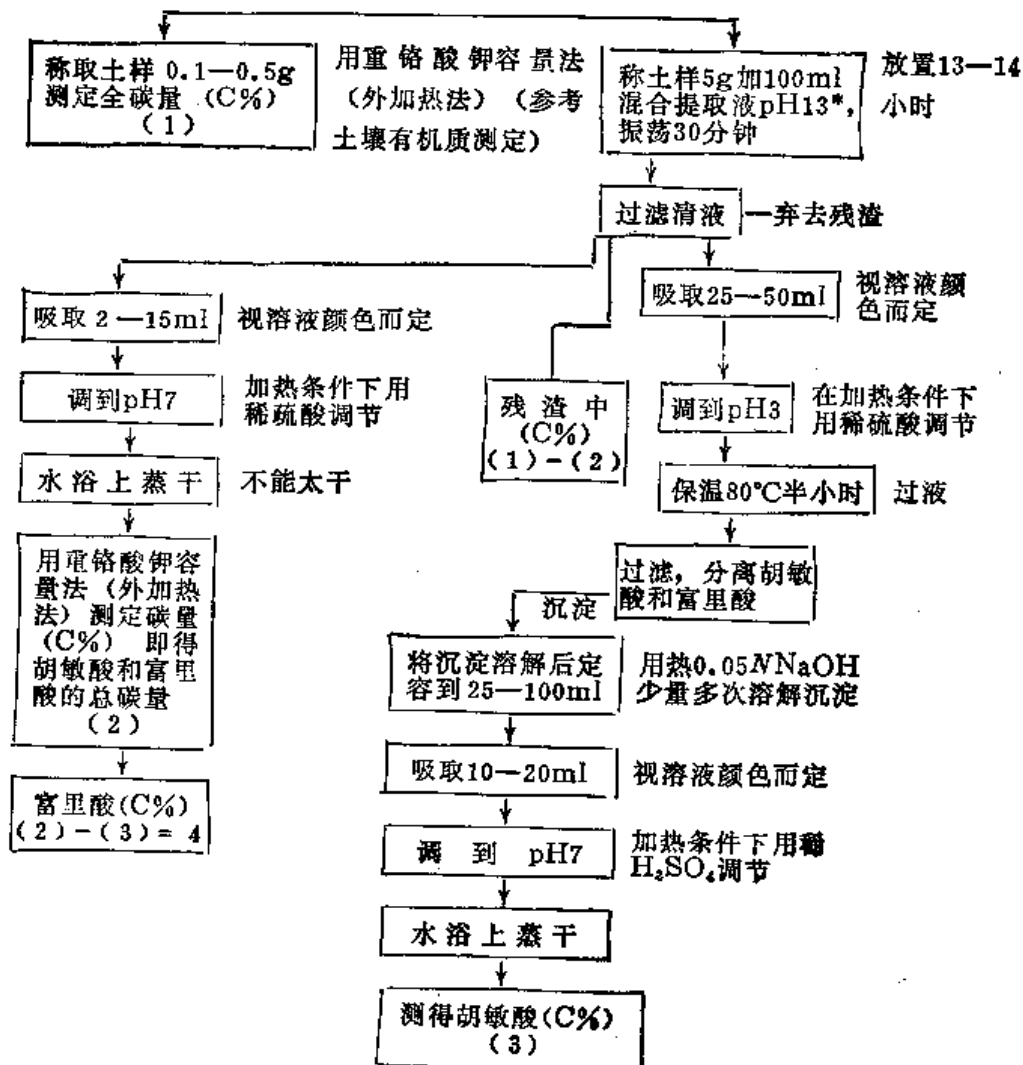


图 3—1 土壤腐殖质组成测定及计算图解

• 混合提取液 (pH13) 0.1M 焦磷酸钠与 0.1M NaOH 的混合液。

($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)— NaOH 的混合液 (pH13) 来提取土壤中的上述腐殖质, 并用重铬酸钾容量法测定总碳量。另取浸提液滴定加硫酸使胡敏酸凝聚沉淀分离出来, 再测定沉淀中胡敏酸的含碳量, 两者相减, 即为富里酸的含碳量 (图 3—1)。

紧结合的腐殖质, 则需用 $0.1N \text{ H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.1N \text{ NaOH}$ 更替处理土壤才能提取出来。

操作步骤详见《土壤理化分析》, 中国科学院南京土壤所编, 1978 年, p.136—140。

土壤有机碳不同测定方法的比较和选用

关于土壤有机碳的测定方法, 有关文献中介绍很多, 根据目的要求和实验室条件可选用不同方法。

经典方法是测定由于干烧法 (高温电炉灼烧) 或湿烧法 (重铬酸钾氧化) 放出的 CO_2 , 一般用苏打石灰吸收称重, 或用标准氢氧化钡溶液吸收, 再用标准酸滴定。

用上述方法测定土壤有机碳时, 也包括土壤中各元素态碳及无机碳酸盐。因此, 在测定石灰性土壤有机碳时, 必须先除去 CaCO_3 , 除去 CaCO_3 的方法, 可以在测定前用亚硫酸处理去除之, 或另外测定无机碳和总碳的含量, 从全碳结果中减去无机碳。

干烧法和湿烧法测定 CO_2 的方法均能使土壤有机碳全部分解, 不受还原物质的影响, 可获得准确的结果, 可以作为标准方法校核时用。由于测定时须要一些特殊的仪器设备, 而且很费时间, 所以一般实验室都不用此法。

近年来高温电炉灼烧和气相色谱装置相结合制成碳氮自动分析仪, 已应用于土壤分析中, 但由于仪器的限制, 所以未能被广泛采用。

半个世纪以来, 各国在土壤有机质研究领域中使用得比较普遍的是容量分析法。虽然各种容量法所用的氧化剂及其浓度或具体条件稍有差异, 但其基本原理是相同的, 目前使用最普遍的方法是在过量的硫酸存在下, 借氧化剂重铬酸钾 (或铬酸) 氧化有机碳, 剩余的氧化剂用标准硫酸亚铁溶液回滴, 从消耗的氧化剂量来计算有机碳量。这种方法, 土壤中的碳酸盐无干扰作用, 而且方法操作简便、快速、适用于大量样品的分析。

采用这一方法进行测定时, 有的直接利用浓硫酸和重铬酸钾 (2:1) 溶液迅速混和时所产生的热 (温度在 120°C 左右) 来氧化有机碳, 称为稀释热法 (水合热法)。也有用外加热 ($170—180^\circ\text{C}$) 来促进有机质的氧化, 前者操作方便, 但对有机质的氧化程度较低, 只有 77%, 而且受室温变化的影响较大, 而后者操作较麻烦, 但有机碳的氧化较完全, 可达 90—95%, 不受室温变化的影响。

上述方法还可用比色法测定土壤有机质所还原的重铬酸钾的量来计算, 即利用土壤溶液中重铬酸钾被还原后产生的绿色铬离子 (Cr^{3+}) 或剩余的重铬酸钾橙色的变化, 作为土壤有机碳的速测法。

以上方法主要是通过测定氧化剂的消耗量来计算出土壤有机碳的含量, 所以土壤中存在氯化物、亚铁及二氧化锰, 在铬酸溶液中受到氧化还原反应导致有机碳的不正确结果。土壤中 Fe^{2+} 或 Cl^- 的存在将导致正误差, 而活性的 MnO_2 存在将产生负误差。但大多数

土壤中活性的氧化锰的量是很少的, 因为仅新鲜沉淀的 MnO_2 将参加氧化还原反应。即使锰含量较高的土壤, 仅存在 MnO_2 的很少部分能与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 争夺对有机碳化合物的氧化作用, 所以, 对绝大多数土壤中 MnO_2 的干扰, 不致产生严重的误差。

测定土壤有机质含量除上述方法外, 还可直接灼烧法, 即在 $350-400^\circ\text{C}$ 下灼烧。从灼烧后失去的重量计算有机质含量。灼烧失重, 包括有机质和化合水的重量, 因此本法主要适用于砂性土壤。

有机碳的校正系数

经典的干烧法或湿烧法, 均为彻底氧化的方法, 因为土壤中所有的有机碳均氧化为 CO_2 , 而不需要一个校正系数。而上述外加热重铬酸盐法, 不能完全氧化土壤中的有机化合物需要用校正系数去校正未反应的有机碳, Schollenberger 法的校正系数为 1.15, Tyurin (1931) 法的校正系数不加 Ag_2SO_4 时为 1.1, 加 Ag_2SO_4 时为 1.04。

表 3-1 不同研究者用 Walkley and Black 方法测定了一些表土, 有机碳未回收的校正系数

参 考 文 献	研究土壤的数目	有机碳回收率		平均校正系数
		范围	平均数	
Dremner and Jenkinson (1960a)	15	57-92	81	1.19
Kalembasa & Jenkinson (1973)	22	61-80	77	1.30
Orphanos (1973)	12	65-79	75	1.33
Richter et al (1973)	12	79-87	83	1.20
Nelson & Sommers (1975)	10	44-88	79	1.27

摘自 Methods of Soil Analysis part 2, 1962, p. 507

从表 3-1 可以看出, Walkley and Black 的稀释热法 (水合热法) 有机碳回收率有很大变化 (44-92%), 所以适合于各种土壤校正系数变化范围为 1.09-2.27。对各类土壤合适平均校正系数的变化范围为 1.19-1.33。因此, 应用 1.3 校正系数 (有机碳平均回收率为 77%) 在一定范围土壤上看来是最合适的, 但应用于各类土壤将会带来误差。

有机质含量的计算

土壤中有机质含量可以用土壤中一般的有机碳比例 (即换算因数) 乘以有机碳百分数而求得。其换算因数随土壤有机质的含 C 率而定。各地土壤的有机质组成不同, 含碳量亦不一致, 因此根据含 C 量计算有机质含量时, 如果都用同一换算因数, 势必造成一些误差。

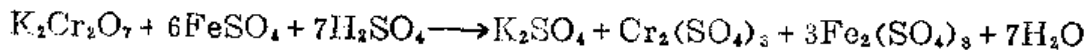
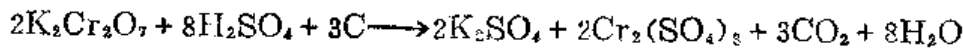
Van Bemmelen 因数为 1.724, 是假定土壤有机质含碳 58% 计算的。然而许多研究指出, 对许多土壤此因数太低, 因此低估了有机质的含量。Broad benf (1953) 概括了许多早期工作, 确定换算因数为 1.9 和 2.5, 将分别适用于表土和底土。其它工作者发现 (Ponomareva & Platnikova, 1967 等人), 1.9-2.0 的换算因数对于表层矿物土壤是令人满意的。

尽管这样,我国目前仍沿用“Van Bemmelen 因数”1.724。在国外常用有机碳而不用有机质含量表示。

3-2 土壤有机质测定

3-2.1 重铬酸钾容量法——外加热法

3-2.1.1 原理 在外加热的条件下(油浴温度为180℃,沸腾5分钟),用一定浓度的重铬酸钾—硫酸溶液氧化土壤有机质(碳),剩余的重铬酸钾用硫酸亚铁来滴定,从所消耗的重铬酸钾量,计算有机碳的含量。本方法测得的结果,与干烧法对比,只能氧化90%的有机碳,因此将测得的有机碳乘上校正系数1.1,以计算有机碳量。在氧化和滴定过程中的化学反应如下,



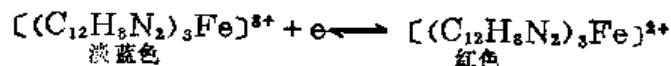
在2N H₂SO₄溶液中用Fe²⁺滴定Cr₂O₇²⁻时,其滴定曲线的突跃范围为1.22—0.85。

表 3—2 滴定过程中使用的氧化还原指示剂有下列四种

指示剂名称	E ₀	本身变色 氧化—还原	Fe ²⁺ 滴定Cr ₂ O ₇ ²⁻ 时的变色 氧化—还原	特 点
二 苯 胺	0.76V	深蓝→无色	深蓝→绿	须加 H ₃ PO ₄ , 近终点须强烈摇动, 较难掌握
二 苯 胺 磺 酸 钠	0.85V	红紫→无色	红紫→蓝紫→绿	须加 H ₃ PO ₄ , 终点稍难掌握
2-羧基代二苯胺	1.08V	紫红→无色	棕红→紫→绿	不必加 H ₃ PO ₄ , 终点易于掌握
邻 啡 罗 啉	1.11V	淡蓝→红色	橙→灰绿→淡绿→砖红	不加 H ₃ PO ₄ , 终点易于掌握

从表 3—2 中,可以看出每种氧化还原指示剂都有自己的标准电位(E₀),邻啡罗啉(E₀=1.11V),2-羧基代二苯胺(E₀=1.08V),以上两种氧化还原指示剂的标准电位(E₀),正落在滴定曲线突跃范围之内,因此,不需加磷酸而终点容易掌握,可得到准确的结果。

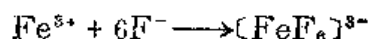
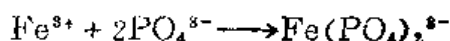
例如,以邻啡罗啉亚铁溶液(邻二氮啡亚铁)为指示剂,三个邻啡罗啉(C₁₂H₈N₂)分子与一个亚铁离子络合,形成红色的邻啡罗啉亚铁络合物,遇强氧化剂,则变为淡蓝色的正铁络合物,其反应如下,



滴定开始时以重铬酸钾的橙色为主,滴定过程中渐现 Cr³⁺ 的绿色,快到终点变为灰绿色,如标准亚铁溶液过量半滴,即变成砖红色,表示终点已到。

但用邻啡罗啉的一个问题是指示剂往往被某些悬浮土粒吸附,到终点时颜色变化不清楚,所以常常在滴定前将悬浊液用快速滤纸在平瓷漏斗上过滤。

从表 3—2 中也可以看出, 二苯胺、二苯胺磺酸钠指示剂变色的氧化还原标准电位 (E_0) 分别为 0.76V、0.85V。指示剂变色在重铬酸钾与亚铁滴定曲线突跃后。因此使终点后移, 为此, 在实际测定过程中加入 NaF 或 H_3PO_4 络合 Fe^{3+} , 其反应如下:



加入磷酸等不仅可消除 Fe^{3+} 的颜色而且能使 Fe^{3+}/Fe^{2+} 体系的电位大大降低, 从而使滴定曲线的突跃电位加宽, 使二苯胺等指示剂的变色电位进入突跃范围之内。

根据以上各种氧化还原指示剂的性质及滴定终点掌握的难易, 推荐应用 2-羧基代二苯胺。价格便宜, 性能稳定, 值得推荐采用[1, 2]。

3-2.1.2 主要仪器 电炉 (包括铝块), 自动控温调节器。

3-2.1.3 试剂

1.0.4N 重铬酸钾的硫酸溶液: 称取研细的化学纯的 $K_2Cr_2O_7$ (三级) 20g, 溶解于 500 ml 蒸馏水中 (必要时可加热), 冷却后, 缓缓加入浓 H_2SO_4 500ml 于 $K_2Cr_2O_7$ 溶液中, 并不断搅动, 冷却后, 贮于试剂瓶中备用。

2.0.1000N 重铬酸钾的基准溶液: 准确称取分析纯 $K_2Cr_2O_7$ (在 130℃ 烘 3 小时) 4.9033g 于 250ml 烧杯中, 以少量水溶解, 将溶液全部洗入 1000ml 容量瓶中, 然后慢慢加入浓 H_2SO_4 约 70ml, 冷却后用水定容至刻度充分摇匀备用 (其中含 H_2SO_4 的浓度约为 2.5N)。

3.0.2N 硫酸亚铁溶液: 称取 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (二级) 56g 或 $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ 80g, 溶解于水中, 加 6N H_2SO_4 30ml, 然后加水稀释至 1L。此溶液的准确浓度以 0.1000 N $K_2Cr_2O_7$ 的基准溶液标定之。即准确分别吸取三份 0.1000 N $K_2Cr_2O_7$ 基准溶液各 20ml 于 150ml 三角瓶中, 加入邻啡罗啉指示剂 2—3 滴 (或加 2-羧基代二苯胺 12—15 滴), 然后用 0.2N $FeSO_4$ 滴定至终点, 并计算出 $FeSO_4$ 的准确浓度。硫酸亚铁溶液在空气中易被氧化需新鲜配制或以标准重铬酸钾每天标定之。

4. 指示剂

① 邻啡罗啉指示剂: 称取分析纯邻啡罗啉 1.485g, 硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 0.695g, 溶于 100ml 水中, 此时试剂与 $FeSO_4$ 形成红棕色络合物, 即 $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]^{2+}$ 。贮于棕色滴瓶中。

② 2-羧基代二苯胺 (O-phenylanthranilic acid, 又名邻苯氨基苯甲酸, $C_{13}H_{11}O_3N$) 指示剂: 称取 0.25g 试剂于小研钵中研细, 然后倒入 100ml 小烧杯中, 加入 0.1N NaOH 溶液 12ml, 并用少量水将研钵中残留的试剂冲洗入 100ml 烧杯中, 将烧杯放在水浴上加热使其溶解, 冷却后稀释定容到 250ml, 放置澄清或过滤, 用其清液。

5. 石蜡 (固体) 或磷酸或植物油 2kg。

6. 浓 H_2SO_4 (比重 1.84, 三级)。

7. 灼烧过的浮石粉或土壤: 取浮石或矿质土壤约 200g, 磨细并通过 0.25mm 筛, 分

装入数个瓷蒸发皿中,在700—800℃的高温炉内灼烧1—2小时,把有机质完全烧尽后备用。

3-2.1.4 操作步骤 准确称取通过100目筛的风干土样0.1000—0.5000g(注1),放入一干燥的硬质试管中(注2,3),用滴定管准确加入0.4N $K_2Cr_2O_7$ 硫酸溶液10ml(在加入3ml时摇动试管使土壤分散)(注4),在试管口加一小漏斗,以冷凝蒸出之水汽。

将8—10个试管放入自动控温的铝块管座中(试管内的液温控制在约170℃),或将8—10个试管盛于铁丝笼中(每笼中均有1—2个空白试管),放入温度为185—190℃的石蜡油浴锅(注5,6)中,要求放入后油浴锅温度下降至170—180℃左右,以后必须控制电炉,使油浴锅内温度始终维持在170—180℃,待试管内液体沸腾发生气泡时开始计时(注7),煮沸5分钟(注8),取出试管(用油浴法,稍冷,擦净试管外部油液)。

冷却后,将试管内容物倾入250ml三角瓶中,用水洗净试管内部及小漏斗,这三角瓶内溶液总体积应在60—70ml,保持混合液中 H_2SO_4 浓度为2—3N,然后加2-羧基代二苯胺为指示剂,可加指示剂12—15滴,此时溶液呈棕红色。用标准的0.2N硫酸亚铁滴定,滴定过程中不断摇动内容物,直至溶液的颜色由棕红经紫色变为暗绿(灰蓝绿色),即为滴定终点。如用邻啡罗啉指示剂,加指示剂2—3滴,溶液的变色过程是由橙黄→蓝绿→砖红色即为终点。

每一批(即上述每铁丝笼或铝块中)样品测定的同时,进行二个空白试验,即用灼烧过的土壤代替土样,其他手续均相同。

3-2.1.5 结果计算

$$\text{土壤有机碳}\% = \frac{(V_0 - V) \times N \times 0.003 \times 1.1}{\text{烘干土样重}} \times 100$$

式中: V_0 ——为滴定空白试验时所用去 $FeSO_4$ 毫升数;

V ——为滴定土样时所用去的 $FeSO_4$ 毫升数;

N ——为 $FeSO_4$ 的当量浓度;

0.003——为1个毫克当量碳的克数;

1.1——为氧化校正系数;

$$\text{土壤有机质}\% = \text{土壤有机碳}\% \times 1.724$$

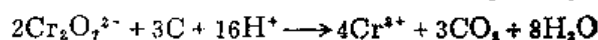
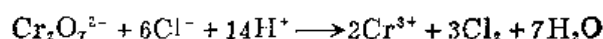
1.724——为有机碳换算成有机质的平均换算系数。

3-2.1.6 注释

(注1)含有机质高于5%者,称土样0.1g,含有机质为2—3%者,称土样0.3g,少于2%者,称0.5g以上。由于称样量少,称样时应用减重法以减少称样误差。

(注2)土壤中氯化物的存在可使结果偏高,因为氯化物也能被重铬酸钾所氧化,因此盐土中有机质的测定必须防止氯化物的干扰,少量氯可加少量 Ag_2SO_4 ,使其很沉淀下来(成 $AgCl$)。 Ag_2SO_4 的加入,不仅能沉淀氯化物,而且有促进有机质分解的作用。据研究,当使用 Ag_2SO_4 时,校正系数为1.04,不使用 Ag_2SO_4 时校正系数为1.1。 Ag_2SO_4 的用量不能太多,约加0.1g左右,否则生成 $Ag_2Cr_2O_7$ 沉淀,影响滴定。

在氯离子含量较高时,可用一个氯化物近似校正系数1/12来校正之,由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 Cl^- 及C的反应是定量的:



由上二个反应式可知 $\text{C}/4\text{Cl}^- = 12/4 \times 35.5 \approx 1/12$

$$\text{土壤含碳量}\% = \text{未经校正土壤含碳量}\% - \frac{\text{土壤Cl含量}\%}{12}$$

此校正系数在Cl:C比为5:1以下时都是适用的。

(注3) 对于水稻土、沼泽土和长期渍水的土壤,由于土壤中含有较多的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 及其它一些还原性物质,它们也消耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 可使结果偏高,对这些样品必须在测定前充分风干。一般可把样品磨细后,铺成薄薄一层,在室内通风处风干10天左右即可使全部 Fe^{2+} 氧化。长期渍水的水稻土,虽经几个月风干处理,样品中仍有亚铁反应,对这种土壤,最好采用铬酸磷酸湿烧——测定二氧化碳法(见3-3)。

(注4) 加 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液时,由于 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的硫酸溶液浓度大,有明显的粘滞性,必须慢慢加入,且控制好各个样品间的流放速度与时间,尽量一致以减少操作误差。或可以准确加入0.8N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液6ml及浓 H_2SO_4 6ml,以代替0.4N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - H_2SO_4 溶液10ml。在测定石灰性土壤样品时,也必须慢慢加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - H_2SO_4 溶液,以防止由于碳酸钙的分解而引起激烈发泡。

(注5) 最好不采用植物油,因它也可被重铬酸钾氧化,而可能带来误差。而矿物油或石蜡对测定无影响。油浴锅预热温度,当气温很低时应高一些(约200°C)。铁丝笼应该有脚,使试管不与油浴锅底部接触。

(注6) 用矿物油需对测定无影响但空气污染较为严重,最好采用铝块(有试管孔座的)加热自动控温的方法来代替油浴法。

(注7) 必须在试管内溶液表面开始沸腾才开始计算时间。掌握沸腾的标准尽量一致,然后继续消煮5分钟,消煮时间对分析结果有较大的影响,故应尽量地记时准确。

(注8) 消煮好的溶液颜色,一般应是黄色或黄中稍带绿色,如果以绿色为主,则说明重铬酸钾用量不足。在滴定时消耗硫酸亚铁量小于空白用量的三分之一时,有氧化不完全的可能,应弃去重做。

3-2.2 重铬酸钾容量法——稀释热法

3-2.2.1 原理 基本原理、主要步骤与重铬酸钾容量法(外加热法)相同,稀释热法(水合热法)是利用浓硫酸和重铬酸钾迅速混和时所产生的热来氧化有机质,以代替上法中的油浴加热,操作更加方便。由于产生的热,温度较低,但对有机质氧化程度较低,只有77%。

3-2.2.2 试剂

1. 1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液:准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (在105°C烘干)49.04g,溶于水中,稀释至1L。

2. 0.5N FeSO_4 溶液:称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 140g溶于水中,加入浓 H_2SO_4 15ml,冷却稀释至1L。或称取 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 196.1g溶解于含有200ml浓 H_2SO_4 的800ml水中,稀释至1L。标定方法参照3-2.1.3中3。

其他试剂同3-2.1.3中4,6,7。

3-2.2.3 操作步骤 准确称取 0.5000g 土壤样品 (注1) 于 500ml 的三角瓶中, 然后准确加入 1N $K_2Cr_2O_7$ 溶液 10ml 于土壤样品中, 转动瓶子使之混合均匀, 然后加浓 H_2SO_4 20ml, 将三角瓶缓缓转动 1 分钟, 促使混合以保证试剂与土壤充分作用, 并在石棉板上放置约 30 分钟, 加水稀释至 250ml, 加 2-羧基代二苯胺指示剂 12—15 滴, 然后用 0.5N $FeSO_4$ 标准溶液滴定之, 其终点为灰蓝绿色。

或加 3—4 滴邻啡罗啉指示剂, 用 0.5N $FeSO_4$ 标准溶液滴定之近终点时, 溶液颜色由绿变成暗绿色逐滴加入 $FeSO_4$ 直至生成砖红色为止。

用同样的方法做空白测定 (即不加土样)。

如果 $K_2Cr_2O_7$ 被还原的量超过 75%, 则须用更少的土壤重做。

3-2.2.4 结果计算

$$\text{土壤有机碳}\% = \frac{(V_2 - V_1)N \times 0.003 \times 1.33}{\text{烘干土重}} \times 100\%$$

$$\text{土壤有机质}\% = \text{土壤有机碳}\% \times 1.724$$

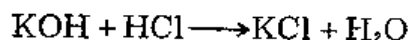
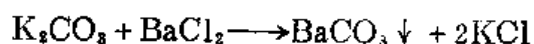
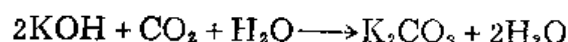
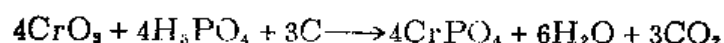
式中: 1.33——为氧化校正系数, 其他各代号和数字的意义同 3-2.1.5。

3-2.2.5 注释

(注1) 泥炭称 0.05g, 土壤有机质含量低于 1% 者称 2.0g。

3-2.3 完全湿烧法 (铬酸、磷酸) ——测定 CO_2 法 (*)

3-2.3.1 原理 土壤样品中的有机质 (碳) 与铬酸、磷酸溶液在 160℃ 温度下进行消煮, 氧化有机碳所产生的二氧化碳, 被连接在烧瓶上的截流装置中的标准氢氧化钾所吸收, 形成的碳酸盐用氯化钡溶液沉淀之, 过量的标准氢氧化钾, 以酚酞为指示剂, 用标准酸来回滴, 即可从消耗的标准氢氧化钾量求出土壤有机碳含量。其化学反应式如下:



(剩余)

这个方法与经典干烧法比较平均回收率是 97.6%, 关于矿质土壤, 不论采自耕地或林地, 用二种不同方法所得结果, 彼此都很一致, 而泥炭及酸性腐殖质土壤, 本法所得结果较干烧法普遍偏低, 但在置信区间 95% 以内, 差异都不显著。本法适合于长期沤水的水稻土, 虽经风干处理仍有亚铁反应的土壤。

3-2.3.2 主要仪器 消化蒸馏装置 土壤样品的氧化是在硬质玻璃 (pyrex glass) 的消化—蒸馏联合装置中进行的 (图 3-2 所示), 这种联合装置包括一个容积约 90ml, 外径 42mm 的圆底消化管 (A)。消化管再以磨沙接头 (T29/32) 与双室截流装置 (B, C) 连结, 为了隔绝空气中的 CO_2 , 在截流装置 (C) 的上端接上一支玻管 (D)。玻管 (D) 的一

端用由2.5N KOH浸湿的聚氨基甲酸乙酯塑料泡沫闭塞（塑料泡沫的密度为 0.030g/cm^3 ，直径9cm，长30cm）。整个双室截流装置（B，C）的结构用一坚实的玻璃环（E）加固。每个消化装置均安放在一个 $320 \times 480 \times 60\text{cm}$ 并钻有与消化管相适合的圆孔（孔径42.5cm，孔深50cm）的石墨底盘上。每个底盘共可放置24套消化装置，石墨底盘用表面温度范围为20—360℃的电热板加温。

3-2.3.3 试剂

1. 氧化液：称取 CrO_3 （三级）200g及 $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 2.5g 溶于800ml 浓 H_3PO_4 （比重1.74）及150ml水的混合液中。

2. 2.5N KOH溶液：称取 KOH（二级）140.3g 溶于1L 水中，贮于橡皮塞的玻璃瓶内，塞外联接一个苏打石灰管，以防空气中 CO_2 进入。

3. 1M BaCl₂ 溶液：称取 BaCl_2 （三级）208.3g加水溶解并稀释至1L。

4. 1N HCl 标准溶液：量取浓 HCl（三级）83.3ml 用水稀释至1L，用无水碳酸钠（或硼砂）校正其浓度。

5. 偏磷酸片剂：化学纯（三级），Baker（38—42% HPO_3 ，58—62% NaPO_3 ）。

6. 酚酞指示剂：称酚酞（三级）1g 溶于100ml 95%酒精中。

3-2.3.4 操作步骤 非石灰性土壤：称取土样0.2—10g（最高含碳量不超过120mg），放入消化管（A）中，用自动移液管加入25ml 氧化液。在移液时慢慢转动烧瓶，以使烧瓶磨砂接头内表面也为溶液所湿润。为了防止 CO_2 的损失，立即将烧瓶与截流装置（B，C）连接好，在截流装置中曾经预先通过上端磨砂口（T12/21）准确注入2.5N KOH 10ml。截流器（B）中的KOH液面应在接连（B）（C）两室的管道的底孔之上，在截流器（C）的上端连结玻璃管（D），玻璃管（D）用经碱液处理过的聚氨基甲酸乙酯塑料泡沫闭塞，这项消化-蒸馏装置（每次分析包括二个空白试验）都放置在155—160℃的石墨底盘上（底盘上有为放置消化管中的圆孔），加热三小时以完成氧化作用。在开始后5—10分钟以内， CO_2 的释放最为强烈。

将联合装置从石墨底盘上移至特制的样品架上，再将截流装置（B，C）依次从烧瓶（A）上卸下，并用蒸馏水仔细地冲洗磨砂接头（T29/32），以及（B）室的相应的内壁。然后把吸收液从（C）室的上端（T12/21）移入300ml 锥形瓶中，用蒸馏水反复冲洗截流装置，冲洗时把蒸馏水反复注入和倒出截流装置的上下两端的孔。淋洗液总重不超过200—220ml。化验员必需有熟练的操作技术并经过一定的训练，才能有效地完成截流装置的冲洗作业。

淋洗液中加入1M BaCl₂ 20ml 和2—3滴酚酞指示剂，所含的过量 KOH 用1N HCl

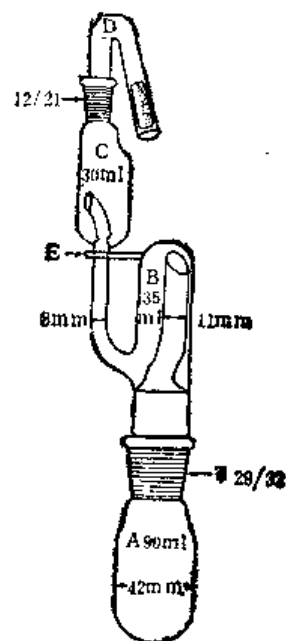


图3-2 测定有机碳的消化-蒸馏装置

回滴。

3-2.3.5 结果计算

$$\text{土壤有机碳(\%)} = \frac{N(V_0 - V) \times \frac{12.01}{2000}}{\text{烘干土样重}} \times 100\%$$

式中：N——标准HCl溶液的当量浓度；

V_0 ——空白（对照）溶液滴定用去 HCl 的毫升数；

V——样品洗出液滴定用去 HCl 的毫升数。

$$\text{土壤有机质(\%)} = \text{土壤有机碳(\%)} \times 1.724$$

碳酸盐土壤：测定碳酸盐土壤中的有机质（碳）时，应预先用酸处理，通常是用硫酸或稀磷酸，本方法用偏磷酸预处理，所产生的 CO_2 可以收集起来进行定量测定（本法假定这样处理时，土壤有机物不发生显著的脱羧作用）。

用水 10ml 和偏磷酸片剂 4g 处理烧瓶（A）中的土壤样品，立即使烧瓶与装有 KOH 溶液 10ml 的截流装置（B, C）连接。在室温下不时旋转振荡 30 分钟。过了这段时间，当有气体产生时，将该装置放在事先升温至 130°C 的石墨底盘上，使样品煮沸 30 分钟。将收集的 CO_2 从截流装置中洗出，并照上述步骤，用 HCl 滴定洗出液。除去了碳酸盐以后的样品残渣，可供测定有机碳之用，其方法与前一样。

主要参考文献

- 〔1〕 Simakov, V. N. 1957. The use of phenylanthranilic acid in the determination of humus by Tyurin's method. pochvovedenie 8: 72—73.
- 〔2〕 Mebius, L. J. 1960. A rapid method for the determination of Organic Carbon in Soil. Anal. Chim. Acta 22: 120—124.
- 〔3〕 土壤分析译文集（上集）1976.2，上海科学技术情报研究所 p1—5。

第四章 土壤氮和硫的分析

4-1 概 述

土壤中氮素绝大部分成有机的结合形态、无机形态的氮，一般不超过全氮量的5%。土壤有机质和氮素的消长，主要决定于生物积累和分解作用的相对强弱、气候、植被、耕作制度诸因素，特别是水热条件，对于土壤有机质和氮素含量具有显著的影响。从自然植被下主要土类表层有机质和氮素含量来看，以东北的黑土为最高（N, 0.256—0.695%）。由黑土向西，经黑钙土、栗钙土、灰钙土、有机质和氮素的含量依次降低。灰钙土的氮素含量只有0.04—0.105%。我国由北向南，各土类之间表土0—20cm中氮素含量大致有下列的变化趋势：由暗棕壤（N, 0.163—0.364%）经棕壤、褐土到黄棕壤（N, 0.060—0.148%），含量明显降低，再向南到红壤、砖红壤（N, 0.090—0.305%），含量复又升高。耕种促进有机质分解，减少有机质积累，因此耕种土壤有机质和氮素含量比未耕种的土壤低得多，但变化趋势大体上与自然土壤的情况一致，东北黑土地地区耕种土壤的氮素含量最高（N, 0.150—0.348%），其次是华南、西南和青藏地区，而以黄、淮、海地区和黄土高原地区为最低（N, 0.03—0.099%）。对大多数耕种土壤来说，土壤培肥的一个重要方面是提高土壤有机质和氮素含量。总的来讲，我国耕种土壤的有机质和氮素含量不高，全氮量一般为0.10—0.20%。特别是西北黄土高原和华北平原的土壤，必须采取有效措施，逐渐提高土壤有机质和氮素的含量。

土壤中有有机态氮可以分为半分解的有机质、微生物躯体和腐殖质，而主要是腐殖质。有机形态的氮大部分（注）必须经过土壤微生物的转化作用，变成无机形态的氮，才能为植物吸收利用。有机态氮的矿化作用随季节而变化，一般来讲，由于土壤质地的不同，一年中大约有1—3%N释放出来供植物吸收利用。

无机态氮约占全氮的1—5%，主要是铵态氮和硝态氮，有时有少量亚硝酸的存在。土壤中硝态氮和铵态氮的含量变化很大，一般春播前肥力较低的土壤含硝态氮5—10ppm，肥力较高的土壤硝态氮含量有时可超过20ppm，铵态氮在旱地土壤中的变化比硝态氮小，一般为10—15ppm。至于水田中铵态氮变化则较大，在搁田过程中它的变化更大。

还有一部分氮（主要是铵离子）固定在矿物晶格内称为固定态氮。这种固定态氮一般不能为水或盐溶液提取，也很难为植物吸收，但是在某些土壤中，主要是含蛭石多的土壤，固定态氮可占一定的比例（占全氮的3—8%），底土所占比例更高（占全氮的9—44%）。这些氮需要用 $\text{HF}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液破坏矿物晶格，才能使其释放。

土壤氮素供应情况,有时用有机质和全氮含量来估计,有时测定速效形态的氮包括硝态氮、铵态氮和水解性氮。土壤中氮的供应与易矿化部分有机氮有很大关系,各种含氮有机物的分解难易随其分子结构和环境条件的不同差异很大。一般来讲,土壤中与无机胶体结合不紧的这部分有机质比较容易矿化,它包括半分解有机质和生物躯体,而腐殖质则多与粘粒矿物结合紧密,不易矿化。

土壤氮素的主要分析项目是土壤全氮量和有机氮含量。全氮量通常用于衡量土壤氮素的基础肥力。土壤有效氮含量则与农作物生长关系密切,因此农户更加关心。

土壤的全氮量变化较小,通常用开氏法或用开氏法组装的自动定氮仪测定,测定结果稳定可靠。土壤中的有效氮变化则较大,测定方法虽多,但至今没有理想方法。目前所常用的化学方法有碱水解法,生物方法有厌气培养法(或称浸水保温法)等。生物培养法由于是在模拟大田情况下进行的,所释出有效氮比较符合田间实际,因而与作物生长相关性较好,但培养时间化费较长。化学水解法简便快速,但所测出的有效氮与作物的相关性总不及生物培养法。

4-1.1 注 释

(注) 据近年来浙江农业大学孙毓教授等用同位素无菌培养研究指出,10多种简单的有机态氮,例如, ^{14}C -甘氨酸、 ^{14}C -尿嘧啶和 ^{14}C -尿嘧啶核苷等都能被水稻直接吸收利用,而无需矿化转变为无机形态的氮。见孙毓等,合理施肥理论的研究,浙江农业大学庆祝建国三十五周年科学论文摘要集,1984.9。

4-2 土壤全氮量的测定

测定土壤全氮量的方法主要可分为干烧法和湿烧法两类:

干烧法是杜马(Dumas, 1831)创设的,又称为杜氏法。其基本过程是把样品放在燃烧管中,以 600°C 以上的高温与氧化铜一起燃烧,燃烧时通以净化的 CO_2 气,燃烧过程中产生的氧化亚氮(主要是 N_2O)气体通过灼热的铜还原为氮气(N_2), CO 则通过氧化铜转化为 CO_2 ,使 N_2 和 CO_2 的混合气体通过浓的氢氧化钾溶液,以除去 CO_2 ,然后在氮素计中测定氮气体积。

杜氏法不仅费时,而且操作复杂,需要专门的仪器,但是一般认为与湿烧法比较,干烧法测定的氮较为完全。

湿烧法就是常用的开氏法。这个方法是丹麦人开道尔(J. Kjeldahl)于1883年用来研究蛋白质变化的,后来被用来测定各种形态的有机氮,由于设备比较简单易得,结果可靠,为一般实验室所采用。这个方法的主要原理是用浓硫酸消煮,借催化剂和增温剂加速有机质的分解,并使有机氮转化为氨进入溶液,最后用标准酸滴定蒸馏出的氨。

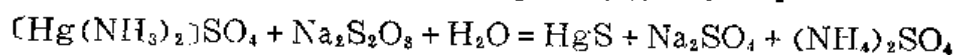
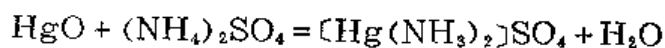
这个方法后来进行了许多改进,一是用更有效的催化剂缩短消化时间,二是改进了氨的蒸馏和测定方法,以提高测定效率。

在开氏法中,通常都用催化剂来加速消煮过程。催化剂的成分按其效用的不同,可分为增温剂、催化剂和氧化剂等三类。

常用的增温剂就是硫酸钾或硫酸钠。在消煮过程中温度起着重要作用。消煮时的温度要求控制在 360—410℃ 之间,低于 360℃,消化不容易完全,特别是杂环氮化合物不易分解,使结果偏低,高于 410℃ 则容易引起氮的损失。温度的高低受加入硫酸钾的多少所控制,如果加入的硫酸钾较少(每毫升硫酸加 0.3g K_2SO_4),则需要较长时间才能消化完全。如果硫酸和硫酸钾的比例为 1:1,则消化时间可以大大缩短,但是当盐的浓度超过 0.8g/ml 时,则消化完毕后,内容物冷却结块,给操作带来一些困难,因此消煮过程中盐的浓度控制在 0.35—0.45g/ml,在消煮过程中如果硫酸消耗过多,则将影响盐的浓度,一般在开氏瓶口插入一小漏斗,以减少硫酸的损失。

开氏法中应用的催化剂种类很多,事实上多年来人们致力于开氏法的改进,多集中在催化剂的研究上。目前应用的催化剂主要有 Hg、HgO、 $CuSO_4$ 、 $FeSO_4$ 、Se 等,其中以 $CuSO_4$ 和 Se 混合使用最普遍。

汞和硒的催化能力都很强,但在测定过程中,汞会带来一些操作上的困难,因为 HgO 能与铵结合生成汞—铵复合物,这些包含在复合物中铵,加碱蒸馏不出来,因此在蒸馏之前,必须加硫代硫酸钠将汞沉淀出来,



产生的黑色沉淀 (HgS) 会使蒸馏器不易保持清洁,且汞有毒性污染环境,因此在开氏法中人们不喜欢用汞作催化剂。

硒的催化作用最强,但必须注意,用硒粉作催化剂时,开氏瓶中溶液刚刚清澈并不表示所有的氮均已转化为铵。

近年来氧化剂的使用特别是高氯酸又引起人们的重视。因为 $HClO_4-H_2SO_4$ 的消煮液可以同时测定氮、磷等多种元素,有利于自动化装置的使用,但是由于氧化剂的作用过于激烈,容易造成氮的损失,使测定结果不够稳定,必须严格掌握滴加高氯酸的技术。

目前在土壤全氮量测定中,一般认为标准的开氏法:称 1.0—10.0g 土样(常量法),加混合加速剂 10g K_2SO_4 , 1g $CuSO_4$, 0.1g Se, 再加 30ml 浓硫酸,消煮 5 小时。为了缩短消煮时间和节省试剂,现在一般均用半微量开氏法 (0.2—1.0g 土样)。

消煮液中的氮以铵的形态存在,可以用蒸馏滴定法、扩散法或比色法、氨气敏电极法等测定。最常用的是蒸馏滴定法,即加碱蒸馏,使氨释放出来,用硼酸溶液吸收,而后用标准酸滴定之。蒸馏用半微量蒸馏器,对于半微量蒸馏器,近年来也有不少研究和改进,现在除了原来外用电炉加热和蒸汽加热各种单套半微量蒸馏器 (图 4—1) 外,还研制有龙科-A 型半微量蒸馏器 (图 4—2)。这种蒸馏器实际上是多套联合装置,一个蒸汽发生器带四套定氮装置,既省电,又提高了功效,颇受科研工作者的欢迎。

扩散法用扩散皿 (即 Conway 皿) 进行,皿分为内外两室 (图 4—3),外室盛有消化

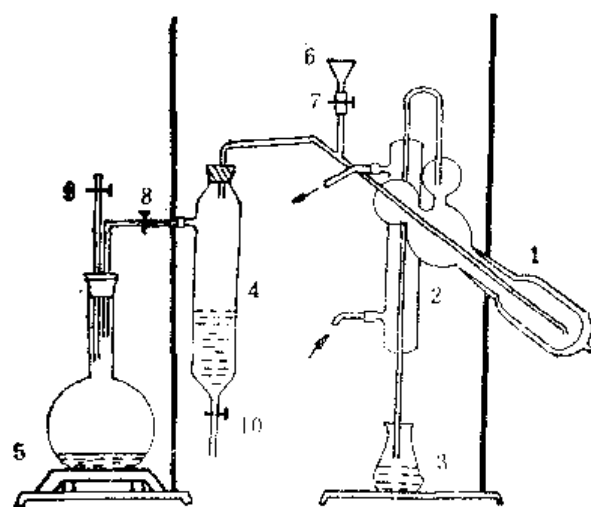


图 4—1 半微量蒸馏装置

1. 蒸馏瓶 2. 冷凝器 3. 承受瓶 4. 分水筒
5. 蒸汽发生器 6. 加碱小漏斗 7、8、9. 螺旋夹子 10. 开关

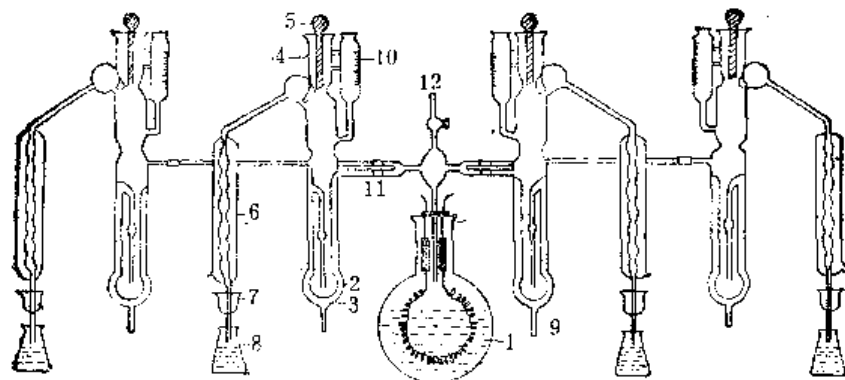


图 4—2 龙科-A型半微量蒸馏装置

1. 蒸汽发生器 2. 定氮内室 3. 定氮外室 4. 进样杯 5. 磨口玻璃 6. 冷凝管 7. 接水漏斗 (防止冷凝管空气
冷凝水流入接收瓶) 8. 氨接收瓶 9. 废水排出口 10. 加碱杯 11. 进气口 12. 排气口

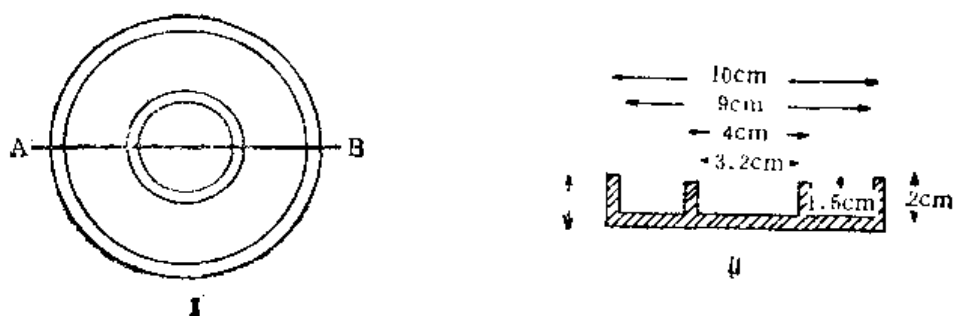


图 4—3 微量扩散皿

I. 平面图 II. 横断面图

液，内室盛硼酸溶液，加碱液于外室后，立即密封，使氨扩散吸收在硼酸中，最后滴定之。有人认为扩散法的准确度和精确度大致和蒸馏法相似，但扩散法设备简单，试剂用量少，操作简单，时间短，适于大批样品的分析。

比色法适用于自动装置,但自动比色分析应有一个比较灵敏的显色反应。且在显色反应中不应有沉淀、过滤等步骤。氮的比色分析,以靛酚蓝最灵敏,干扰也较少,近年来迅速发展的流动注射快速分析技术^[1],对于土壤氮的测定即基于氮的靛酚蓝比色法。

土壤氮的测定是重要的常规项目之一,因此许多国家都致力于研制氮素测定自动分析仪,所以目前世界上出现不少型号的商品定氮仪。

利用干烧法的自动定氮仪,有的可进行许多样品的连续燃烧,使各样品的氮全部还原成氮气,彻底清除废气,使氮气进入精确的注射管,自动测定其容积(ml)(例如Coleman 氮素自动分析仪以及西德的 N-A 型快速定氮仪);有的则不清除 CO₂,而同时将 N₂和 CO₂送入热导池探测器,利用 N₂和 CO₂的导热系数不同,而同时测定 N₂和 CO₂(例如日本的柳本碳氮仪)。

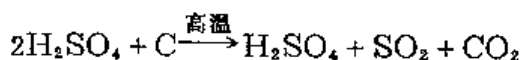
利用湿烧法的自动定氮仪,实际上是开氏法的组装,所用试剂药品也同开氏法,它可同时进行许多个样品消煮。它的蒸馏、滴定及其结果的计算等步骤均系自动快速进行。分析结果能同时数字显示并打印出来。例如近年来进口的瑞典 1030 型自动定氮仪,能同时在密闭吸收系统里迅速消煮几十个样品,既快速又避免了环境污染。它的蒸馏、滴定虽然也是逐个进行,但每个样品从蒸馏开始到结果自动显示并打印出来只需 2 分钟,而且样品送入可连续进行。大大提高了开氏法的分析速度。类似的还有丹麦 Foss 公司生产的 Kjeld-Foss 自动定氮仪。

自动定氮仪的应用,可使实验室的分析工作向快速、准确、简便和自动化方向发展,适合现代分析工作的要求。

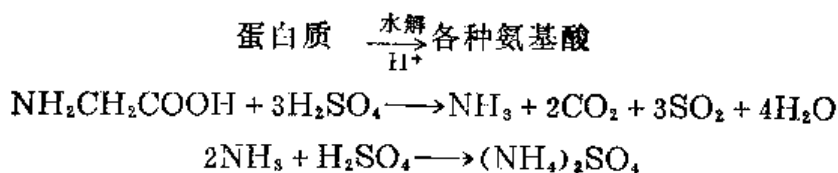
4-2.1 半微量开氏法 (K₂SO₄—CuSO₄—Se 蒸馏法)

4-2.1.1 原理 土壤中的含氮有机化合物,在催化剂的参与下,用浓硫酸消煮分解,使其中所含的氮转化为氨、与硫酸结合生成硫酸铵,然后加碱蒸馏,使氨吸收在硼酸溶液中,用标准酸滴定之。

在高温下硫酸是一种强氧化剂,能氧化有机化合物中的碳,生成 CO₂,从而分解有机质。



样品中的含氮有机化合物,如蛋白质在浓 H₂SO₄ 的作用下,水解成为氨基酸,氨基酸又在 H₂SO₄ 的脱氨作用下,还原成氨,氨与硫酸结合成为硫酸铵留在溶液中,主要反应如下:



3. 甲基红—溴甲酚绿混合指示剂: 0.5g 溴甲酚绿和 0.1g 甲基红溶于 100ml 乙醇中 (注1)。

4. 2% H_3BO_3 指示剂溶液: 20g H_3BO_3 (三级) 溶于 1L 水中, 每升 H_3BO_3 溶液中加入甲基红—溴甲酚绿混合指示剂 5ml 并用稀酸或稀碱调节至微紫色, 此时该溶液的 pH 为 4.8。指示剂用以前与硼酸混合, 此试剂宜鲜配, 不宜久放。

5. 混合催化剂: $\text{K}_2\text{SO}_4:\text{CuSO}_4:\text{Se} = 100:10:1$ 即 100g K_2SO_4 (三级)、10g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (三级) 和 1g Se 粉混合研磨, 通过 80 号筛充分混匀, 贮于具塞瓶中, 消煮时每毫升 H_2SO_4 加 0.37g 混合催化剂。

6. 0.02N H_2SO_4 标准溶液: 量取 H_2SO_4 (三级、无氮、比重 1.84) 2.83ml, 加水稀释至 5000ml, 然后用标准碱或硼砂标定之。

7. 0.01N H_2SO_4 标准液: 将 0.02N H_2SO_4 标准液用水准确稀释一倍。

4-2.1.4 操作步骤

1. 消煮: 准确称取通过 100 孔筛的风干土样 $0.5 \times \times \times - 1.0 \times \times \times \text{g}$ (注2) 小心地将样品放入干燥的 30—50ml 的开氏瓶或消煮管中, 加几滴蒸馏水湿润之 (注3) 并加入 1.85g 混合催化剂, 再加入浓 H_2SO_4 5ml 轻轻摇匀, 以小漏斗盖住开氏瓶口, 将开氏瓶斜置于 600—800 瓦的电炉上 (或将土样置于干燥消化管, 加同样的催化剂和硫酸, 盖于小漏斗, 将消化管置于红外线消煮炉上) 加热至溶液微沸, 继续加热直至溶液至清澈的淡蓝色, 然后继续消煮 0.5—1.0 小时, 共约 1.5 小时 (个别样品如分解困难, 消煮液转清晰的过程较慢, 必须延长半小时左右)。消煮时 H_2SO_4 在瓶内回流程度以高达瓶颈 1/3 为好, 否则表示温度过高或过低。消煮结束后, 取下开氏瓶或消煮管冷却。

2. 蒸馏: 将开氏瓶中的消煮液全部洗入半微量蒸馏器, 每次用少量水, 洗 3—4 次, 总体积不超过 30ml, 置于半微量蒸馏器①中 (图 4—1), 另备 150ml 的三角瓶内加 2% 的含混合指示剂的 H_3BO_3 溶液 5ml (注4), 然后将三角瓶置于冷凝管下端②, 使冷凝管口离 H_3BO_3 液面上约 4cm (注5), 此后从小漏斗⑥处加入 10N NaOH 溶液 20ml, 立即关紧⑦⑧和⑩, 同时打开⑨, 使烧瓶的蒸汽进入蒸馏瓶中 (注6), 蒸馏约需 15 分钟左右, 蒸馏液体积约达 50ml, 即可停止蒸馏, 取下三角瓶, 用气压差的原理, 倒吸的方法洗去蒸馏瓶中的废液, 以备再度使用 (注7)。

3. 滴定: 另将 0.01N (或 0.02N) H_2SO_4 标准溶液装入微量滴定管中, 滴定硼酸溶液中吸收的氨, 滴定过程中颜色变化由蓝绿至蓝紫突变为紫红色即为滴定终点。

4-2.1.5 结果计算

$$\text{全 N}(\%) = \frac{(V - V_0)N \times 0.014}{W} \times 100\%$$

式中: N —— H_2SO_4 标准液的当量浓度;

V ——土样测定的消耗的 H_2SO_4 标准溶液体积 (ml);

V_0 ——空白测定消耗的 H_2SO_4 标准溶液体积 (ml);

0.514——N的毫当量(g)；

W ——烘干土样重(g)。

两次平行测定结果允许绝对相差为0.005%。

4-2.1.6 注释

(注1) 对于微量氮的滴定还可以用另一更灵敏的混合指示剂，即0.099g 溴甲酚绿和0.066g 甲基红溶于100ml乙醇中。如要配制成2% H_3BO_3 —指示剂溶液：称取20g硼酸(二级)溶于约950ml水中，加热搅动直至 H_3BO_3 溶解，冷却后，加入混合指示剂20ml混匀，并用稀酸或稀碱调节至紫红色(pH约5)，加水稀释至1L混匀备用。宜鲜配。

(注2) 一般应使样品中含氮量为1.0—2.0mg左右，如果土壤含氮量在0.2%以下，应称土样1g；含氮量在0.2—0.4%者，应称0.5—1.0g；含氮量在0.4%以上者应称0.5g。

(注3) 开氏法测定全氮样品必须磨细通过100孔筛，以使有机质能充分的氧化分解，对于粘质土壤样品，在消煮前须先加水湿润使土粒和有机质分散，能提高氮的测定效果。但对于砂质土壤样品，用水湿润与否并没有显著差别。但是全氮测定包括硝态氮时，则不能加水处理，因为水分的存在将影响 NO_3^- 与水杨酸的作用。

(注4) 硼酸的浓度和用量以能满足够吸收 NH_3 为宜，大致可按每毫升1% H_3BO_3 能吸收0.46mgN计算，例如5ml 2% H_3BO_3 溶液，最多可吸收： $5 \times 2 \times 0.46mgN$ 。因此，可根据消煮液中含氮量估计硼酸的用量，适当多加。

(注5) 在半微量蒸馏中，冷凝管口不必插入硼酸液中，这样可防止倒吸减少洗涤手续。但在常量蒸馏中，由于含氮量较高，冷凝管须插入硼酸溶液，以免损失。

(注6) 蒸馏所需的蒸汽，由1000ml的圆底烧瓶供应，瓶中装自来水。为了防止烧瓶中水沸腾时跳动，必须加入少量的玻璃珠于烧瓶中，另外，为了防止自来水中可能存在的氨，加入少量硫酸以固定之。

(注7) 蒸馏完毕后，打开⑥关紧⑤，使蒸馏瓶中废液倒流入分水管④中，再打开⑥，关紧⑤同时打开⑧，排出液体后立即关紧通蒸汽1—2分钟后，另用一个三角瓶盛蒸馏水接于冷凝管，打开⑥，关紧⑧通过倒吸用蒸馏水洗涤蒸馏瓶，如此操作，重复二次，即可洗净蒸馏瓶，供下次使用。

4-3 土壤有效氮的测定

土壤有效氮包括无机的矿物态氮和部分有机质中易分解的、比较简单的有机态氮，它是铵态氮、硝态氮、氨基酸、酰胺和易水解的蛋白质氮的总和，通常也称水解氮，它能反映土壤近期内氮素供应情况。

测定土壤有效氮的方法虽然很多，但迄今尚无一个可靠通用的方法。

土壤有效氮的测定方法一般分两大类：即生物方法和化学方法。生物培养法测定的是土壤中氮的潜在供应能力。虽然方法较繁，需要较长的培养试验时间，但测出的结果与作物生长有较高的相关性；化学方法快速简便，但由于对易矿化氮的了解不够，提取剂的选择往往缺乏理论依据，测出的结果与作物生长的相关性亦较差。

生物培养法又可分为好气培养和厌气培养两类。好气培养法取一定量的土壤，在适宜的温度、水分、通气条件下进行培养，测定培养过程中释出的无机态氮，即在培养之前和培

养之后测定土壤中铵态氮和硝态氮的总量，二者之差即为矿化氮。好气培养法沿用至今已有很多改进，主要反映在：用的土样重量（10—15g）、新鲜土样或风干土样，加或不加填充物如砂、蛭石等以及土样和填充物的比例、温度控制（25—35℃）、水分和通气调节（10g土加6ml水或加水至土壤持水量的60%）、培养时间（14—20天）。很明显，培养的条件不同，测出的结果就不一样。

厌气培养法即在淹水的情况下进行培养，测定土壤中由矿化作用释出的铵态氮。培养过程中条件的控制比较容易掌握，不需要考虑通气条件和严格的水分控制，可以用较少的土样（5g）和较短的培养时间（7—10天），较低温度（30—40℃）、方法比较简单，结果的再现性也较好，且与作物吸氮量和作物产量有很好相关。因此厌气培养法更适用于例行分析。

化学方法快速、简便，更受人欢迎，但土壤中氮的释放主要受微生物活动的控制，而化学试剂不象微生物那样有选择性地释放土壤中某部分的有效氮。因此只能用化学模拟估计土壤有效氮的供应。例如，用全氮估计，一般假定一个生长季节约有1—3%的全氮矿化为无机氮供作物利用，用土壤有机质估计，土壤有机质被看作氮的自然供应仓库。假定有机质含氮5%，再乘以矿化系数，以估计土壤有效氮的供应量；水解氮常被看作土壤易矿化氮。水解氮的测定方法有两种：即酸水解和碱水解。酸水解就是用丘林法测定水解氮。本法对有机质含量高的土壤，测定结果与作物有良好的相关性，但对于有机质缺乏的土壤，测定结果并不十分理想，对于石灰性土壤更不合适，而且操作手续繁长，费时较多，不适合于例行分析。碱水解法又可分二种：一种是碱解扩散法，即应用扩散皿，以1N或1.2N NaOH进行碱解扩散，此法是碱解、扩散和吸收各反应同时进行，操作较为简便，分析速度快，结果的再现性也较好。浙江省农业科学院六十年代和上海市农业科学院八十年代都先后证实了该法同田间试验结果的一致性。另一种是碱解蒸馏法，即加还原剂和1N NaOH进行还原和碱解，最后将氮蒸馏出来，其结果也有较好的再现性。碱解蒸馏主要用于美国，碱解扩散应用于英国和西欧各国，我国也进行了几十年的研究试验，一般认为碱解扩散法较为理想，它不仅能测出土壤中氮的供应强度，也能看出氮的供应容量和释放效率。土壤中无机态氮包括 NH_4^+-N 和 NO_3^--N ，统称为土壤速效氮，土壤速效氮常采用 $\text{Zn}-\text{FeSO}_4$ 在碱性介质中还原 NO_3^--N 成 NH_4^+-N ，使还原和蒸馏过程同时进行，方法快速（3—5分钟）、简单，也不受干扰离子的影响， NO_3^--N 还原率为99%以上，适合于石灰性土壤和酸性土壤。

土壤 NH_4^+-N 测定主要分直接蒸馏和浸提后测定两类方法。直接蒸馏有使结果偏高的可能，故目前都用中性盐（ K_2SO_4 、 KCl 、 NaCl 等）浸提，一般多采用2N KCl溶液浸出土壤中的 NH_4^+ ，浸出液中的 NH_4^+ ，可选用蒸馏、比色或氨电极等法测定。

浸提蒸馏法的操作简便，易于控制条件，适合于 NH_4^+-N 含量较多的土壤。

用氨电极测定土壤中 NH_4^+-N ，操作简便，快速，灵敏度高，重复性和测定范围都很好，但仪器的质量必须可靠。

8. 酚二磺酸试剂：称取白色苯酚 (C_6H_5OH , 二级) 25.0g 置于 500ml 三角瓶中，以 150ml 纯浓 H_2SO_4 溶解，再加入 75ml 发烟 H_2SO_4 并置于沸水浴中加热 2 小时，可得酚二磺酸溶液储于棕色瓶中保存。使用时须注意其强烈的腐蚀性。如无发烟 H_2SO_4 ，可用酚 25.0g，加浓 H_2SO_4 225ml，在沸水中加热 6 小时配成。试剂冷后可能析出结晶，用时须重新加热溶解，但不可加水，试剂必须贮于密闭的玻璃棕色瓶中，严防吸湿。

9. 10ppm NO_3^- -N 标准溶液：准确称取 KNO_3 (二级) 0.7221g 溶于水，定容 1L，此为 100ppm NO_3^- -N 溶液，将此液准确稀释 10 倍，即为 10ppm NO_3^- -N 标准液。

4-3.1.1.4 操作步骤 称取 50.0g 新鲜土样 (注1) 放在 500ml 三角瓶中，加入 0.5g $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (注2) 和 250ml 水，盖塞后，用振荡机振荡 10 分钟。放置 5 分钟后，将悬液的上部清液用干滤纸过滤，澄清的滤液收集在干燥洁净的三角瓶中。如果滤液因有机质而呈现颜色，可加活性炭除之 (注3、4)。

吸取清液 25—50ml (含 NO_3^- -N 20—150 μ g) 于瓷蒸发皿中，加 $CaCO_3$ 约 0.05g (注5)，在水浴上蒸干 (注6)，到达干燥时不应继续加热。冷却，迅速加入 2ml 酚二磺酸试剂，将皿旋转，使试剂接触到所有的蒸干物。静止 10 分钟使其充分作用后，加水 20ml，用玻璃棒搅拌直到蒸干物完全溶解。冷却后缓缓加入 1:1 NH_4OH (注7) 并不断搅拌混匀，至溶液呈微碱性 (溶液显黄色) 再多加 2ml，以保证 NH_4OH 试剂过量。然后将溶液全部转入 100ml 容量瓶中，加水定容 (注8)。在分光光度计上用光径 1cm 比色槽在波长 420nm 处比色，以空白溶液作参比，调节仪器零点。

NO_3^- -N 工作曲线绘制：分别取 10ppm NO_3^- -N 标准液 0、1、2、5、10、15、20ml 于蒸发皿中，在水浴上蒸干，与待测液相同操作，进行显色和比色，绘制成标准曲线。

4-3.1.1.5 结果计算 NO_3^- -N, ppm = 显色液 ppm $\times$ 液土比 $\times$ 分取倍数

式中：显色液 ppm——从标准曲线上查得的显色液浓度 (NO_3^- -N ppm)，

液土比——土壤浸提时的液土比为 5，

分取倍数——100ml/吸取浸出液 ml 数。

4-3.1.1.6 注释

(注1) 硝酸根为阴离子，不为土壤胶体吸附，且易溶于水，很易在土壤内部移动，在土壤剖面上下层中移动频繁，因此测定硝态氮时应注意采样部位。即不仅要采集表层土壤，而且要采集心土和底土，采样深度可达 40cm、60cm 以至 120cm，有些试验认为：分析全剖面的硝态氮含量能更好地反映土壤的供氮水平。和表层土壤比较，则全剖面的硝态氮含量与生物反应之间有更好的相关性，土壤经风干或烘干易引起 NO_3^- -N 变化，故一般都用新鲜土样测定。

(注2) 用酚二磺酸法测定硝态氮，首先要求浸提液清彻，不能混浊，但是一般中性或碱性土壤滤液不易澄清，且带有机质的颜色，为此在浸提液中应加入凝聚剂。凝聚剂的种类很多，有 CaO 、 $Ca(OH)_2$ 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 $KAl(SO_4)_2$ 、 $CuSO_4$ 、 $CaSO_4$ 等，其中 $CuSO_4$ 有防止生物转化的作用，但在过滤前必须以氢氧化钙或碳酸镁除去多余的铜，因此以 $CaSO_4$ 法提取较为方便。

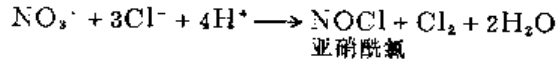
(注3) 如果土壤浸提液由于有机质而染有较深的颜色，则可用活性炭除去之，但不宜用 H_2O_2 ，以

防最后显色时反常。

(注4) 土壤中的亚硝酸根和氯离子是本法的主要干扰离子。亚硝酸和酚二磺酸产生同样的黄色化合物, 但一般土壤中亚硝酸含量极少, 可忽略不计。必要时可加少量尿素、硫尿和氨基磺酸(2% $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 以除去之。例如亚硝酸根如果超出了1mg/L时, 一般每10ml待测液中加入20mg尿素, 并放置过夜, 以破坏亚硝酸根。

检查亚硝酸根的方法: 可5滴待测液于白瓷板上, 加入0.1g亚硝酸试粉, 用玻璃棒搅拌后, 放置10分钟, 如有红色出现, 即有1mg/L亚硝酸根存在。如果红色极浅或无色, 则可省去破坏亚硝酸根手续。

Cl^- 对反应的干扰, 主要是在加酸后生成亚硝酸酰氯化物或其它氯的气体



如果土壤中含氯化物超过15ppm, 则必须加 Ag_2SO_4 除去之, 方法是每100ml浸出液中加入 Ag_2SO_4 0.1g(按当量计算, 0.1g Ag_2SO_4 可沉淀22.72mg Cl^-), 摇动15分钟, 然后加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0.2g及 MgCO_3 0.5g, 以沉淀过量的银, 摇动5分钟后过滤, 继续按蒸干显色步骤进行。

(注5) 在蒸干过程中加入磷酸钙是为了防止硝态氮的损失, 因为在酸性和中性条件下蒸干易导致硝酸离子的分解, 如果浸出液中含铵盐较多, 更易产生负误差。

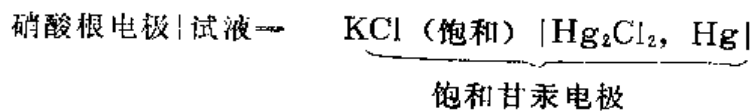
(注6) 此反应必须在无水条件下才能完成, 因此反应前必须蒸干。

(注7) 碱化时应用 NH_4OH , 而不用 NaOH 或 KOH , 是因为 NH_3 能与 Ag^+ 络合成水溶性的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, 不致生成 Ag_2O 的黑色沉淀而影响比色。

(注8) 在蒸干前, 显色和转入容量瓶时应防止损失。

4-3.1.2 硝酸根电极法

4-3.1.2.1 原理 硝酸根电极是对水溶液中 NO_3^- 有选择性的液膜电极(指示电极)与甘汞电极(参比电极)可组成如下电池:



它们的电位差随着待测液(水溶液)中 NO_3^- 的活度(浓度)而变化。根据测出的电位,

$$E = E^0 - S \log a_{\text{NO}_3^-}$$

就可以计算出待测液中 NO_3^- 的浓度。

用2%的 K_2SO_4 溶液将土壤中 NO_3^- 浸提出来, 用硝酸根电极测定其浓度, 计算出土壤的 NO_3^- -N含量。

硝酸根电极的测定范围为 10^{-1} — $10^{-5}M$ 。

4-3.1.2.2 主要仪器 高阻抗毫伏计或离子计; 硝酸根电极; 磁力搅拌器; 振荡器。

4-3.1.2.3 试剂

1. 2% K_2SO_4 称取 K_2SO_4 (二级)20.0g溶于少量蒸馏水中, 稀释至1L。

2. 1 — $10^{-5}M$ NaNO_3 标准溶液: 称取 NaNO_3 (二级)85.005g, 用2% K_2SO_4 溶液定容至1L得1M NaNO_3 标准液, 再将1M NaNO_3 标准液用2% K_2SO_4 逐级稀释成 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 $10^{-5}M$ NaNO_3 溶液。

4-3.1.2.4 操作步骤

1. 土壤浸提液的制备：取通过 20 号筛的新鲜土样 10.0—50.0g 于三角瓶中，加入 2% K_2SO_4 (注1)，按水土比 5:1 浸提，在振荡机上振荡 15 分钟过滤，清液待用。

2. 土壤浸提液中 NO_3^- -N 的测定：

(1) 标准添加法：吸取过滤清液 50ml 于 50ml 烧杯中，放入洁净的搅拌子，插入硝酸根电极和饱和甘汞电极，开磁力搅拌器搅拌 2 分钟后 (注2、3)，读平衡电位 mV 数为 E_1 值，再准确加入 $0.5ml$ $10^{-1}M$ 或 $10^{-2}M$ $NaNO_3$ 标准液 (视待测液的 E_1 值而定，一般要求 $\Delta E = E_2 - E_1$ ，约为 20—40mV)，同上测读 E_2 值。并同时分别测读平衡后的 $10^{-3}M$ 和 $10^{-2}M$ $NaNO_3$ 标准液的电位 mV，求其差值 S 。根据实测电极系数 S (注3)，由下式计算待测液中 NO_3^- -N 的摩尔浓度 (mol)，并换算为土壤 NO_3^- -N 的含量 ppm。

结果计算

$$\text{待测液中 } NO_3^- - N \text{ } M = \frac{\Delta C}{\left(\text{antilog } \frac{\Delta E}{S} \right) - 1}$$

土壤 NO_3^- -N, ppm = $M \times 14.0 \times 5.0 \times 10^3$

式中， S ——硝酸根电极的实测电极系数；

antilog——反对数；

ΔC ——待测液由于加入 NO_3^- -N 标准液而引起的浓度变化；

$$\Delta C = \frac{\text{标准液浓度 } (M) \times \text{加入量 } (ml)}{\text{待测液体积 } (ml)}$$

14.0——每克分子 N 的重量 (g)；

5.0——液土比；

10^3 ——将 g/L 换算成 mg/L。

(2) 标准曲线法：用 10^{-5} 、 10^{-4} 、 10^{-3} 、 10^{-2} 、 $10^{-1}M$ (从稀到浓) 的 NO_3^- -N 标准液各 20ml 于 25ml 烧杯中，放入搅拌子，插入硝酸根电极和甘汞电极，开磁力搅拌器，分别测读平衡电位 mV 数值，将 mV 与 NO_3^- -N 摩尔浓度的负对数 (PNO_3^-) 在方格纸上作图，其斜率为 S 。

由上法测出的待测液 E_1 值，从 mV— PNO_3^- 标准曲线上直接查出 PNO_3^- 值，再查反对数得到溶液中 NO_3^- 的 M ，代入标准添加法的计算式，计算出土壤中 NO_3^- -N 含量 (ppm)。考虑到温度的影响，应在每次测定的同时作相应的 mV— PNO_3^- 标准曲线。每个试样测完后，电极须清洗至“空白”电位，否则将产生误差。

4-3.1.2.5 注释

(注1) 用 2% K_2SO_4 作土壤浸提剂是为了使溶液易于清彻，但 K_2SO_4 是电极的干扰离子 (选择系数 4.0×10^{-5})，所以在标准液本底中也应以 K_2SO_4 配制，以抵消影响。

(注2) 新电极的使用和旧电极的功能恢复, 以及电极的保存等项, 须严格按照说明书进行。

(注3) 硝酸根电极一般使用寿命为半年, 一旦发现清洗不到所要求的空白电位或实测电位斜率 S 达不到50以上, 说明电极已失效。

4-3.2 水田铵态氮的测定

4-3.2.1 蒸馏滴定法 (2N KCl 浸提——蒸馏法)

4-3.2.1.1 原理 用 2N KCl 浸提土壤, 把吸附在土壤胶体上的 NH_4^+ 及水溶性 NH_4^+ 浸提出来。取一份浸出液在半微量定氮蒸馏器中加 MgO (MgO 是弱碱, 有防止浸出液中酰胺有机氮水解的可能) 蒸馏。蒸出的氨以 H_3BO_3 吸收, 用标准酸溶液滴定, 计算土壤中的 NH_4^+-N 含量 ppm。

4-3.2.1.2 主要仪器 振荡器; 半微量定氮蒸馏器; 半微量滴定管 (5ml)。

4-3.2.1.3 试剂

1. 2% 硼酸 (见 4-2.1.3 试剂 4)。
2. 0.005 N H_2SO_4 标准液。
3. 2N KCl: 称 KCl (三级) 149.1g 溶解于 1L 水中。
4. 12% (W/V) MgO 悬浊液: MgO 12g 经 500—600℃ 灼烧 2 小时, 冷却, 放入 100ml 水中摇匀。

4-3.2.1.4 操作步骤 (注1) 取新鲜土样 10.0g (注2), 放入 100ml 三角瓶中, 加入 2N KCl 溶液 50.0ml。用橡皮塞塞紧, 振荡 30 分钟, 立即过滤于 50ml 三角瓶中 (如果土壤 NH_4^+-N 含量低, 可将液土比改为 2.5:1)。

吸取滤液 25.0ml (含 NH_4^+-N 25 μg 以上) 放入半微量定氮蒸馏器中, 用少量水冲洗, 先把盛有 2% 硼酸溶液 5ml 的三角瓶放在冷凝管下, 然后再加 12% MgO 悬浊液 10ml 于蒸馏室中, 用水冲洗进样杯。封闭进样杯。蒸馏, 待蒸出液达 30—40ml 时 (约 10 分钟) 停止蒸馏, 用少量水冲洗冷凝管, 取下三角瓶, 用 0.005 N H_2SO_4 标准液滴至紫红色为终点, 同时做空白试验。

4-3.2.1.5 结果计算

$$\text{NH}_4^+-\text{N} (\text{ppm}) = \frac{N(V - V_0) \times 14.0 \times \text{分取倍数}}{W} \times 10^3$$

式中: N —— H_2SO_4 标准液的当量浓度;

V ——样品滴定时用去 H_2SO_4 标准液体积 (ml);

V_0 ——空白试验时用去 H_2SO_4 标准液体积 (ml);

分取倍数——浸出液体积 (ml)/吸取浸出液体积 (ml);

14——每毫克分子 N 的重量 (mg);

10^3 ——将 mg 改算成 ppm 数的因素;

W ——烘干土重。

两次平行测定允许绝对相差为 2ppm。

4-3.2.1.6 注释

(注1) 本操作只适合于含 NH_4^+-N 在 10ppm 以上的土壤, 否则误差较大。

(注2) 土样经风干或烘干可能引起 NH_4^+-N 含量的变化, 如需以干土计算, 应同时测定水分后换算。

4-3.2.2 氨气敏电极法^[4]

4-3.2.2.1 原理 氨气敏电极是由对氨有选择性响应的电极和参比电极组成的复合电极 (其原理详见本书 19-3.3.5)。氨气敏电极的电位随待测液中 NH_3 浓度而变化, 根据测出的电位可以计算出待测液中 NH_4^+ 活度 (浓度)。

用 2N KCl 溶液浸出土壤中 NH_4^+ , 加碱后使之转化成 NH_3 , 用氨气敏电极测定其浓度, 计算出土壤 NH_4^+-N 含量。

4-3.2.2.2 主要仪器 高阻抗毫伏计或离子计; 氨气敏电极; 磁力搅拌器。

4-3.2.2.3 试剂

1. 10N NaOH 溶液: 称取 NaOH (二级) 40.0g, 溶于水, 稀释至 100ml。

2. 0.1000M NH_4^+-N 标准液: 称取 NH_4Cl (二级) 5.3497g, 溶于水, 定容 1L, 此液为 $10^{-1}M$ NH_4Cl 标准溶液。再逐级稀释成 10^{-2} — $10^{-5}M$ 系列标准溶液。

4-3.2.2.4 操作步骤

1. 标准添加法: 准确吸取蒸馏法测 NH_4^+-N 的土壤浸出液 20ml (2N KCl 土壤浸出液, 水土比 5:1) 置于 25ml 烧杯中, 加 10N NaOH 4 滴 (注1), 插入电极, 用磁力搅拌器搅拌, 2 分钟后, 读平衡的 mV 数为 E_1 值 (注2)。再加入 0.2ml $10^{-1}M$ 或 $10^{-2}M$ NH_4^+-N 标准液 (视待测液的 E_1 值而定, 一般要求 $E_2 - E_1$ 约为 20—40mV), 同上测读 E_2 值。根据实测的电极系数 S (注3), 计算待测液中 NH_4^+ 的摩尔浓度 (M)。并换算为土壤 NH_4^+-N 的含量 (ppm)。

4-3.2.2.5 结果计算

$$\text{待测液中 } \text{NH}_4^+ (M) = \frac{\Delta C}{\left(\text{antilog} \frac{E_2 - E_1}{S} - 1 \right)}$$

土壤 NH_4^+-N , ppm = $\text{NH}_4^+ (M) \times 14.0 \times 5 \times 10^3$

式中: E_1 , E_2 见操作步骤说明;

S ——氨气敏电极实测电极系数;

antilog——反对数;

ΔC ——试液由于加入 NH_4^+-N 标准液而引起的浓度变化;
在本操作中,

$$\Delta C = \frac{\text{标准液浓度 } (M) \times 0.2}{20}$$

14.0——每克分子N的重量(g);

10^3 ——将g/L换算成mg/L;

5.0——液土比。

2. 标准曲线法: 用 10^{-2} 、 10^{-3} 、 10^{-4} 、 $10^{-5}M$ 的 NH_4^+-N 标准溶液分别测读mV数值, 将mV与 NH_4^+-N 摩尔浓度的负对数(pNH_4^+) 在方格坐标纸上作图, 其斜率为 S (图4-4)。

由上法测出的待测液的 E_1 值, 从mV— pNH_4^+ 标准曲线上直接查出 pNH_4^+ 值, 再查反对数得到溶液中 NH_4^+ 的 M , 照4-3.2.2.5中计算式, 计算出土壤中 NH_4^+-N 含量(ppm)。考虑温度的影响(注4), 应在每次测定同时作相应的mV— pNH_4^+ 标准曲线。每个试样测定后, 电极须清洗至空白电位, 否则将产生误差。

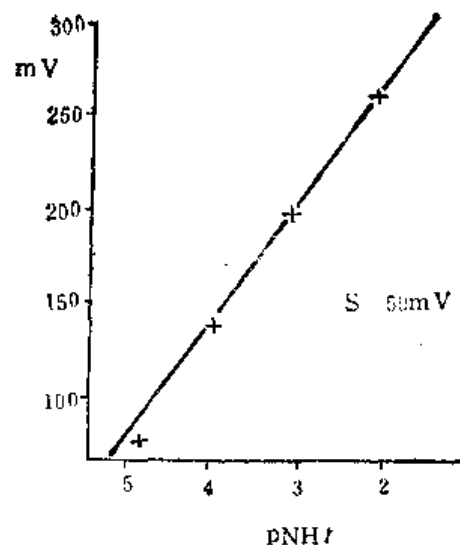


图4-4 氨气敏电极的mV— pNH_4^+ 曲线

4-3.2.2.6 注释

(注1) 氨气敏电极测定 NH_4^+ 时, 欲使 NH_4^+ 全部转化为 NH_3 , 必须加入碱液, 使试液的pH达11以上。

(注2) 各厂家生产的氨气敏电极响应时间可能不完全相同, 一般情况是待测离子浓度高, 响应时间短, 浓度越低响应时间越长(例如 $10^{-5}M$ 可能需要3—4分钟)。当浓度较低时, 加快搅拌速度能缩短响应时间。氨电极测定时必须搅拌, 以加速 NH_3 气进入透气膜, 缩短平衡时间。 NH_3 在水中的吸收系数很大, 浓度较低的 NH_3 不会很快从溶液中逸出, 实验证明在半小时内不会产生误差, 所以测定时不必封闭容器。

(注3) 电极系数 S 的理论值为 $2.303RT/nF$, $25^\circ C$ 时1价离子为59.1mV, 实测值由于各种因素的影响, 常不能达到59.1mV, 但是经验证明, 电极的 S 值如能达到52以上, 该电极还可用于测定。电极系数 S 值的测定是取 10^{-4} 和 $10^{-3}M NH_4^+-N$ 标准液各20ml, 加入10N NaOH溶液4滴, 用氨气敏电极分别测定 E 值, 两值之差(mV)即为 S 实测值。

(注4) 温度对氨气敏电极电位影响较为复杂, 包括指示电极电位、参比电极以及电解质溶液中的化学平衡等。氨气敏电极的温度系数约为 $1.5mV/^\circ C$, 使用氨气敏电极测定时, 应注意温度与标准曲线绘制时的温度一致。在用氨气敏电极测定时, 室内不要吸烟, 因纸烟燃烧时, 每支放出氮量有36—150mg不等。

4-3.3 水解氮的测定(碱解扩散法)

4-3.3.1 原理 在扩散皿中, 用1.0N NaOH水解土壤, 使易水解态氮(潜在有效氮)碱解转化为 NH_3 , NH_3 扩散后为 H_3BO_3 所吸收。 H_3BO_3 吸收液中的 NH_3 再用标准酸滴定, 由此计算土壤中水解氮的含量。

4-3.3.2 主要仪器 扩散皿; 半微量滴定管; 恒温箱。

4-3.3.3 试剂

1. 1.0N NaOH: NaOH(三级) 40.0g溶于水, 冷却后稀释至1L。

2. 2% H_3BO_3 -指示剂溶液: 溶解20g纯的硼酸于700ml热水中, 冷却后转移至1000ml容量瓶中, 加入200ml酒精和20ml混合指示剂(称取甲基红0.033g和溴甲酚绿0.066g溶于100ml酒精中), 混合后, 小心地加入0.05N NaOH调节至溶液为粉红色(调至粉红色的标准是用1ml硼酸溶液加1ml蒸馏水时, 刚察觉到粉红色变为淡红色)。最后用水稀释至刻度, 混匀。

3. 0.005N H_2SO_4 标准溶液: 量取 H_2SO_4 (三级)2.83ml, 加蒸馏水稀释至5000ml, 然后用标准碱或硼酸标定之, 此为 $0.02 \times \times N$ 标准 H_2SO_4 溶液, 再将此标准液准确地稀释4倍, 即得 $0.005 \times \times N$ H_2SO_4 标准液(注1)。

4. 碱性胶液: 阿拉伯胶40.0g和水50ml在烧杯中热温至70—80℃, 搅拌促溶, 约1小时后放冷。加入20ml甘油和20ml饱和 K_2CO_3 水溶液, 搅拌、放冷。离心除去泡沫和不溶物, 清液贮于具塞玻璃瓶中备用。

5. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉: 将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (三级)磨细, 装入密闭瓶中, 存于阴凉处。

6. Ag_2SO_4 饱和溶液: 存于避光处。

4-3.3.4 操作步骤(注2) 称取通过18号筛(1mm)风干土样2.00g, 置于洁净的扩散皿外室, 轻轻旋转扩散皿, 使土样均匀地铺平。

取2ml H_3BO_3 -指示剂溶液放于扩散皿内室, 然后在扩散皿外室边缘涂碱性胶液, 盖上毛玻璃(注3), 旋转数次, 使皿边与毛玻璃完全粘合。再渐渐转开毛玻璃一边, 使扩散皿外室露出一条狭缝, 迅速加入10.0ml 1N NaOH溶液, 立即盖严, 轻轻旋转扩散皿, 让碱溶液盖住所有土壤。再用橡皮筋圈紧, 使毛玻璃固定。随后小心平放在 $40 \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温箱中, 碱解扩散 24 ± 0.5 小时后取出(可以观察到内室应为蓝色)内室吸收液中的 NH_3 用0.005或0.01N H_2SO_4 标准液滴定(注4)。

在样品测定的同时进行空白试验, 校正试验剂和滴定误差。最好还加做 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 回收率测定(注5)。

4-3.3.5 结果计算

$$\text{水解性氮N(ppm)} = \frac{(V - V_0) \times N \times 14.0}{W} \times 10^3$$

式中: N —— H_2SO_4 标准液的当量浓度;

V ——样品滴定时用去 H_2SO_4 标准液体积(ml);

V_0 ——空白试验滴定时用去 H_2SO_4 标准体积(ml);

14.0——每毫克当量N的重量(mg);

10^3 ——将mg改算为ppm数的因素。

两次平行测定结果允许绝对相差为5ppm。

4-3.3.6 注释

(注1) 如要配非常准确的0.005N H_2SO_4 标准液, 则可以吸取一定量的 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 标准液, 在样品测定的同时, 用相同条件的扩散法标定。例如, 吸取5.00ml 50ppm $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ 标准溶液(含 $\text{NH}_4^+ - \text{N}$

0.250mg) 放入扩散皿外室, 碱化后扩散释放的 NH_3 经 H_3BO_3 吸收后, 如滴定用去配好的稀标准 H_2SO_4 液 3.51ml, 则标准 H_2SO_4 的当量浓度为:

$$\text{当量浓度 } N_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0.00025}{3.51 \times 0.014} = 0.00508$$

(注2) 如果要将在土壤中 NO_3^- -N 包括在内, 测定时需加 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉, 并以 Ag_2SO_4 为催化剂, 使 NO_3^- -N 还原为 NH_3 。而 FeSO_4 本身要消耗部分 NaOH , 所以测定时所用 NaOH 溶液的浓度须提高。例如, 2g土加 1.07N NaOH 10ml、0.2g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1ml 饱和 Ag_2SO_4 溶液进行碱解还原。

(注3) 由于胶液的碱性很强, 在涂胶液和洗涤扩散皿时, 必须特别细心, 慎防污染内室, 造成错误。

(注4) 滴定时要用小玻璃棒小心搅动吸收液, 切不可摇动扩散皿。

(注5) NH_4^+ -N 回收率的测定: 吸取 100ppm NH_4^+ -N 标准液 (0.3820g $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{L}$) 5.00ml 于扩散皿外室, 以下步骤与样品测定相同。每批应做 4—6 个 NH_4^+ -N 回收率试验。在样品滴定前先滴定二个盛有标准液的扩散皿作回收率检验。若 NH_4^+ -N 回收率已达到 98% 以上, 证明溶液中 NH_3 已扩散完全, 可以开始滴定成批样品, 如回收率尚未达到要求, 则需延长扩散时间。

4-3.4 矿化氮的测定 (生物培养法)

4-3.4.1 厌气培养法 [5,6]

4-3.4.1.1 原理 用浸水保温法 (Water-logged incubation) 处理土壤 (注1), 利用嫌气微生物在一定温度下矿化土壤有机氮成为 NH_4^+ -N, 再用 2N KCl 溶液浸提, 浸出液中的 NH_4^+ -N, 用蒸馏法测定, 从中减去土壤初始矿质氮 (即原存在于土壤中的 NH_4^+ -N 和 NO_3^- -N) 得土壤矿化氮含量。

4-3.4.1.2 主要仪器 恒温生物培养箱; 其余仪器同水田氨态氮的测定。

4-3.4.1.3 试剂

1. 0.02N 或 0.01N H_2SO_4 标准溶液: 先配制 0.1N H_2SO_4 溶液, 然后标定, 再准确稀释而成。

2. 2.5N KCl : 称取 KCl (三级) 186.4g, 溶于水定容 1L。

3. FeSO_4 -Zn 粉还原剂: 将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (三级) 50.0g 和 Zn 粉 10.0g 共同磨细 (或分别磨细, 分别保存, 可数年不变, 用时按比例混合) 通过 60 号筛, 盛于棕色瓶中备用 (易氧化, 只能保存一星期)。

其余试剂同铵态氮蒸馏法测定。

4-3.4.1.4 操作步骤

1. 土壤矿化氮和初始氮之和的测定: 称取 20 日风干土样 20.00g (注2), 置于 150ml 三角瓶中, 加蒸馏水 20.0ml, 摇匀。要求土样被水全部覆盖, 加盖橡皮塞, 置于 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ 恒温生物培养箱中培养一星期 (七昼夜) 取出, 加 80ml 2.5N KCl 溶液 (注3), 再用橡皮塞塞紧, 在振荡机上振荡 30 分钟, 取下立即过滤于 150ml 三角瓶中, 吸取滤液 10.0—20.0ml 注入半微量定氮蒸馏器中, 用少量水冲洗, 先将盛有 10.0ml 2% 硼酸-指示剂溶液的三角

瓶放在冷凝管下, 然后再加12% MgO悬浊液 10ml 于蒸馏器中, 用少量水冲洗, 随后封闭。再蒸馏, 待馏出液约达40ml时 (约10分钟), 停止蒸馏。取下三角瓶用 0.02N 或 0.01N H_2SO_4 标准液滴定。同时做空白试验。

2. 土壤初始氮的测定: 称取20目筛的风干土样20.0g于250ml三角瓶中, 加 2N KCl 溶液100ml, 加塞振荡30分钟, 过滤于150ml 三角瓶中。

取滤液30—40ml于半微量定氮蒸馏器中, 并加入1.2g $FeSO_4$ —Zn粉还原剂, 再加40% NaOH 溶液5ml, 立即封闭进样口。预先将盛有 2% 硼酸—指示剂10ml 的三角瓶置于冷凝管下, 再通蒸汽蒸馏, 当吸收液达到40ml时 (约10分钟) 停止蒸馏, 取下三角瓶, 用 0.01N 标准 H_2SO_4 溶液滴定。同时做空白试验。

4-3.4.1.5 结果计算

1. 土壤矿化氮与初始氮之和,

$$NH_4^+-N(\text{ppm}) = \frac{N(V - V_0) \times 14.0 \times \text{分取倍数} \times 10^3}{W} \quad (1)$$

2. 土壤初始氮,

$$NH_4^+-N(\text{ppm}) = \frac{N(V - V_0) \times 14.0 \times \text{分取倍数} \times 10^3}{W} \quad (2)$$

式中: 符号的意义同 4-3.3.5。

土壤矿化氮 $NH_4^+-N(\text{ppm}) = (1) - (2)$

4-3.4.1.6 注释

(注1) 据张守敬博士介绍: 台湾林家荃等研究认为, 浸水保温法和所释出的矿化氮与肥料效应、作物产量等均达到 1% 的显著水准。

(注2) 也可以用新鲜土样测定矿化氮, 以防风干作用促进土壤氮的矿化。

(注3) 由于原来培养土壤时已加有20.0ml水, 因此必须提高KCl的浓度, 才能使最后KCl 的浓度达到2.0N。

4-3.4.2 好气培养法 [7]

4-3.4.2.1 原理 土壤样品与三倍重量的石英砂相混合, 用水湿润 (注1), 将样品在通气良好又不损失水分 (注2) 的条件下恒温30℃培养2周。然后用2N KCl 溶液提取铵态氮、硝态氮和亚硝态氮。取部分提取液再用MgO和达氏合金同时进行还原和蒸馏, 测定馏出液的氨态氮量, 以此计算培养后样品中 $(NH_4^+-N + NO_3^--N + NO_2^--N)$ 氮含量。用同样方法测定培养前土壤—石英砂混合物中的 $(NH_4^+-N + NO_3^--N + NO_2^--N)$ 一氮含量, 根据两次测定结果之差计算土壤样品中的可矿化氮含量。

4-3.4.2.2 主要仪器 龙科-A型半微量定氮蒸馏器 (图4—2); 0.01ml刻度的5ml 微量滴定管; RC-16型的Res罩 (注3); 恒温生物培养箱。

4-3.4.2.3 试剂

1. 2N的KCl溶液: 溶解KCl (三级、无氮) 1500g于水中, 然后稀释至10L, 充分搅匀。

2. 氧化镁 (MgO): MgO (三级), 放在马福炉中以 $600-700^\circ\text{C}$ 灼烧 2 小时, 取出置于内盛粒状 KOH 的干燥器中冷却后, 贮于密闭瓶中。

3. 达氏 (Devarda) 合金 (即纯的金属铜、锌、铝, 按其比例为 $10:1:9$ 混合): 将优质的合金球磨至通过 100 孔筛, 其中至少有 75% 应能通过 300 孔筛。将磨细的合金置于密封瓶中贮存。

4. 硼酸—指示剂溶液: 同本书 4-2.1.6 注 1。

5. $0.005N \text{H}_2\text{SO}_4$ 标准液: 同本书 4-3.3.3 试剂 3。

4-3.4.2.4 测定步骤 称取 10.00g (过 2mm 筛) 风干 (注 4) 土样于 100ml 烧杯中, 再加 30.00g 经酸洗的 $30-60$ 孔的石英砂 (注 5) 充分混匀, 然后将混合物移到内盛 6ml 水 (注 6) 的 250ml 广口瓶中, 在转移时, 应将混合物均匀铺在瓶底上, 当混合物全部移入广口瓶后轻轻震动瓶子, 弄平混合物的表面。在瓶颈上塞上具有中心孔并连接有 Res 罩的橡皮塞, 将瓶子放在 30°C 的恒温生物培养箱内培养 2 周。培养结束后, 除去带 Res 罩的塞子, 加入 $100\text{ml} 2N \text{KCl}$ 溶液, 用另一只实心橡皮塞塞紧, 放在振荡台 (或振荡机) 上振荡 1 小时。静置悬浊液直到土壤—砂子混合物沉下, 上层溶液清彻 (注 7) (一般需 30 分钟)。此时可将盛有 5ml 硼酸—指示剂溶液的 5ml 三角瓶置于半微量蒸馏器的冷凝管下, 冷凝管的末端不必插入硼酸—指示剂溶液中, 用胖肚吸管吸取一份上清液 (通常吸 20ml) 置于龙科-A 型半微量蒸馏器的进样杯中, 并使其很快流入蒸馏瓶中, 用洗瓶以少量水冲洗进样杯, 然后加 0.2g 达氏合金和 $0.2\text{g} \text{MgO}$, 于蒸馏瓶中再用少量水冲洗进样杯, 最后加水封闭进样杯。立即通蒸汽蒸馏, 当馏出液达到 30ml 时, 可停止蒸馏, 冲洗冷凝管末端, 移出盛蒸馏液的三角瓶, 用微量滴定管以 $0.005N \text{H}_2\text{SO}_4$ 标准液滴定。同时做空白试验。

用同法测定另一份未经培养的土地—石英砂混合物的含氮量。求两者之差, 即为该土壤可矿化氮的含量。

4-3.4.2.5 结果计算

同本书 4-3.4.1.5。

4-3.4.2.6 注释

(注 1) 以土壤重量计算加水量, 每 10g 土加水 6ml , 其结果是在培养前先土壤样品与三倍重量的石英砂 ($30-60$ 孔) 混合, 则不同土壤在培养期间都能基本达到氮素最大好气矿化所需加水分。

(注 2) 水分在土壤氮素矿化时很重要, 配好的水分为土壤氮素矿化的最佳水分含量。培养过程中只允许通气而不能损失水分。

(注 3) Res 罩是培养瓶口封用的塑料装置的商品名称。这种罩能防止培养瓶内水蒸汽损失, 又可保持土壤氮素最大好气矿化所需的通气性。这种装置是一根小塑料管, 在其一头的内口焊有一块薄的能使空气和呼吸的气体扩散, 但水蒸气冷却不能通过的渗透膜。如果没有 Res 罩, 而用聚乙烯膜进行培养期间通气的话, 亦能得到重复性很好的结果。

(注 4) 这种方法对于田间湿土也能得到重复性很好的结果。当用田间湿土进行培养时, 称取土样重应相当于 10g 风干土, 加入的水量应是 $(6-x)\text{ml}$ 数, x 为培养用的田间湿土样所含的水量 (105°C 烘干测定)。

(注5) 建筑上用的白色石英砂经洗净和过筛后可作为培养用的砂子。这种石英砂仅含有极少量的 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ ，粒度大部分是30—60孔的，有时可能含有少量的铵和水溶性物质，但经稀酸处理后再用水冲洗，即易于将这些杂质去除。最好将过筛洗净的砂粒贮于密封的容器内，因为，如果将原先无铵的砂粒置于纸口袋或其他类型的透气容器中存放几个星期以后，就可检出其中含有相当多量的铵。

(注6) 在这种培养法中，不是用一般的方法来湿润土壤—砂子混合物的，而是先将水加在培养瓶中，然后再加土壤—砂子混合物，加完后也不进行搅拌混合。与一般将水加到土壤—砂子混合物中，而且为了确保水分均匀又加以搅拌混合的方法相比，这种加水方法能得到重复性较好的结果。

(注7) 用2N KCl浸提后，不必过滤，只要静置澄清，吸取上层清液进行分析即可。用多种土壤所作的试验表明，将培养和未经培养的土壤—砂子混合物用2N KCl振荡提取液的悬浊液贮存1—2天，对分析结果没有影响，如果将过滤后的清液置于冰箱中保存，则可稳定几个月。在必除去待测清液中的悬浮物质，因其并不影响 $(\text{NH}_4^+ - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N} + \text{NO}_2^- - \text{N})$ 氮的测定结果。

4-4 土壤中硫的分析

4-4.1 概 述^[8-10]

硫在地壳中含量大约为0.06%。我国主要土类全硫含量在0.011—0.049% (表4—1)。除盐土和自然植被生长较好的地区含硫较高外，在耕地中以黑土含量最高，水稻土和北方旱地(潮土、棕壤、褐土、塍土、绵土、栗钙土及灰钙土)含量次之，南方红壤旱地含量最低。

土壤中的硫，除某些盐碱土外，大部分呈有机态存在(硫常与碳、氮结合)。据测定，南方水稻土、红黄壤有机硫占全硫的85—94%，无机硫仅占6—15%。只有北方某些石灰

表 4—1 我国主要土壤类型硫和有机质的含量

土 壤 类 型	全 硫 含 量 (S, %)	有 机 质 含 量 (%)
红壤 (自然植被)	0.0146 ± 0.0011	3.74 ± 1.37
红壤 (耕地)	0.0105 ± 0.0027	1.69 ± 0.78
黄壤 (自然植被)	0.0337 ± 0.0050	8.47 ± 10.11
南方水稻土	0.0240 ± 0.0014	2.46 ± 1.00
东北黑土	0.0336 ± 0.0060	5.67 ± 2.55
棕壤褐土	0.0132 ± 0.0046	3.54 ± 2.07
栗钙土灰钙土	0.0147 ± 0.0023	2.42 ± 0.91
西北塍土绵土	0.0158 ± 0.0022	1.04 ± 0.42
黄淮海潮土	0.0156 ± 0.0020	0.97 ± 0.48
滨海盐土	0.0343 ± 0.0061	1.19 ± 0.18
高山草毡土	0.0490 ± 0.0125	8.28 ± 3.76

性土壤(塍土、绵土、潮土和滨海盐土)无机硫含量较高，可占全硫的39.4—61.8%。

土壤无机硫主要有三种类型：(1) 难溶性硫酸盐。常以硫酸钙和碳酸钙共沉淀的形式存在。(2) 易溶性硫酸盐。(3) 吸附性硫酸盐。我国南方酸性土壤无机硫以吸附和易溶性硫酸盐为主。而北方石灰性土壤则以难溶性和易溶性硫酸盐为主。华北平原的潮土和黄土高原的塍土和绵土，无机硫约占全硫的40—45%，其中易溶性硫各占一半。滨海盐土

易溶性硫含量较高, 占全硫的 41.7%。土壤中难溶性无机硫含量常与碳酸钙含量呈正相关。可见这部分硫是和土壤碳酸钙共沉淀的。

我国土壤硫含量的分布规律受温度、雨量和土壤有机质等因素的影响, 东南部高温多雨土壤中无机硫易遭淋失。因此南方的浙、赣、闽北、滇中和鄂、桂等地的丘陵山区常有缺硫现象。而西北部的干旱和半干旱地区, 土壤中积累较多的无机硫。

耕作土壤的全硫含量在 0—0.06% 范围内, 一般在 0.01—0.05%。我国南方水稻土经常处于淹水情况下, 有机质分解缓慢, 有利于土壤养分的积累, 且稻田施肥往往高于旱地, 因此水稻土的全硫含量一般高于同地区的旱作土壤。经测定, 我国南方八省 126 个稻田表土, 其全硫平均含量为 0.0252%。根据 76 个水田表土与 22 个旱地表土比较, 全硫含量水田比旱地平均高 44.5%, 有效硫平均高 20.2 (表 4—2)。

表 4—2 南方水稻田和旱地含硫量比较

成土母质类型	有效硫 (ppm)		全硫 (%)	
	水 田	旱 地	水 田	旱 地
花 岗 岩	16	12.2	0.027	0.018
第四纪红色粘土	18.9	30.2	0.027	0.020
沉 积 岩	22.8	12.9	0.027	0.017
近代河流冲积物	14.6	7.8	0.016	0.013
湖 积 物	38.6	—	0.028	—
平 均	19.8	16.5	0.025	0.017

在一般情况下, 土壤全硫在剖面中的分布和土壤有机质的分布相似, 表土含量最高, 随着上层深度而逐渐减少。但有效硫 (可溶性硫和吸附性硫) 的分布, 随土壤性质的不同而有较大的变化, 南方红壤富含 1:1 粘土矿物和水化氧化铁、铝, 在酸性条件下这些矿物对 SO_4^{2-} 的吸附能力较强。由于雨水的淋洗作用, 在土层的下部往往可以积累较多的吸附态硫。如砖红壤地区的林地, 这种现象特别明显。因此在研究土壤供硫能力时, 除考虑耕层外, 也应注意硫在整个剖面中的分布。

60 年代以来, 世界各地, 例如亚洲、大洋洲、非洲和北美纷纷报道土壤缺硫情况, 其中缺硫分布较广的地区有澳大利亚、新西兰、南美和北美以及非洲和亚洲的热带地区。缺硫危及经济作物和粮食产量, 关系到该地区的经济发展, 所以硫在土壤中的含量愈来愈受到人们的重视, 硫的分析成为重要的常规分析项目之一。

土壤硫可以测定以下几种类型:

1. 可溶性硫酸盐;
2. 可溶性 + 吸附性硫酸盐;
3. 可溶性硫 + 吸附性硫 + 易分解的有机硫;
4. 全硫;
5. 有机硫。

其中以第2类和第3类最能说明土壤硫的供应状况,测定结果与生物效应的相关性较好。但一般根据需要只测土壤全硫和有效硫(即第3类)。

土壤全硫的测定有两类方法。一是将硫氧化成 SO_4^{2-} 或 SO_2 ,另一方法是将它转化成 S^{2-} 。较早的方法是在铂坩埚中用 Na_2CO_3 和 Na_2O_2 熔融土壤,此法的优点是适合于所有土壤,但手续较繁。Butter(1959)建议以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 氧化土壤,用 BaSO_4 比浊,测定的手续较简便,再现性好,平均变异系数小(3.1%)。另一方法是将土壤样品直接放在管式高温电炉中燃烧,释出的 SO_2 用碘量法测定。此法的特点是比较快速,但不适用于精密测定,所需管式高温电炉也不易购置。

土壤有效硫的测定分二类:(一)酸性土壤用 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2-2N$ HOAc提取剂,提出的硫与田间试验效应的相关性较好;(二)中性和石灰性土壤则用pH 8.5的 NaHCO_3 。土壤提取液中的硫一般用快速的 BaSO_4 比浊法测定。

土壤提出液中硫的临界值范围从3—10ppm。

4-4.2 土壤全硫的测定 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 氧化— BaSO_4 比浊法]

4-4.2.1 原理 土样以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 消化,然后以 HNO_3 在水浴上消煮,使硫氧化生成 SO_4^{2-} ,最后用 BaSO_4 比浊法测定。

4-4.2.2 主要仪器 50ml硬质高型烧杯;恒温水浴;高温电炉;电热板;光电分光光度计。

4-4.2.3 试剂

1. 浓 H_3PO_4 (二级)。

2. $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液:光谱纯金属镁25.0g,溶于400ml浓 HNO_3 中,加100ml水稀释,使硝酸镁结晶溶解,待测液冷却后,加水至500ml。

3. 1:3 HNO_3 :1体积浓 HNO_3 (二级)与3体积水混匀。

4. 1:1HOAc:取冰醋酸 (二级) 50ml与50ml水混匀。

5. 0.5%阿拉伯胶:阿拉伯胶5g溶于1000ml热水中,用滤纸过滤。如滤液不透明,须重过滤。

6. 50ppmS标准溶液:称取 K_2SO_4 (二级) 0.271g溶于水中,定容1L。

7. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶粒:将 BaCl_2 (二级) 晶块研细,筛取0.25—0.5mm部分。

4-4.2.4 操作步骤 称取过0.5mm的风干土样1.0000g,于50ml硬质高型烧杯中(注1),加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液2ml,在70℃电热板上蒸发至干。将残渣置于300℃高温电炉中过夜。冷却后加1:3 HNO_3 5ml,盖上表面皿,在水浴上消煮2.5小时,注意防止 HNO_3 的损失。

冷却后,用水稀释至约20ml,用滤纸过滤入50ml容量瓶中,洗涤数次,稀释至40ml左右。加1:1HOAc 5ml, H_3PO_4 1ml,阿拉伯胶 1ml,定容至50ml。转入150ml烧杯中,加入 BaCl_2 晶粒(注2) 1.0g,于磁力搅拌器上搅拌1分钟(注3),在5—30分钟内,取一份装入3cm比色槽中,用分光光度计在440nm处进行比浊(注4),在测定样品的同时,应

做试剂空白试验。

标准曲线的绘制：分别吸取50ppm S标准液0、2、4、6、8、10ml于50ml容量瓶中，各加1:1 HOAc 5ml、1:3 HNO₃ 5ml、H₃PO₄ 1ml、阿拉伯胶1ml，定容至50ml。转入150ml烧杯中，各加BaCl₂晶粒1.0g，搅拌1分钟，在5—30分钟内用分光光度计以440nm处读数吸收值。最后以ppm S为横坐标，相应的吸收值为纵坐标，在坐标纸上绘制标准曲线。

4-4.2.5 结果计算

$$\text{土壤全S(\%)} = \frac{\text{ppm S} \times \text{比浊液体积}}{W \times 10^6} \times 100$$

式中：Sppm——从标准曲线上查得硫的浓度；

比浊液体积——50ml；

W——烘干土重(g)；

10⁶——将μg换算成g的除数。

两次平行测定结果允许绝对相差为0.005%。

4-4.2.6 注释

(注1) 每个土样至少要进行两次重复，每批试验须做试验空白。

(注2) 每更换一次BaCl₂·2H₂O晶粒，要重新制备标准曲线。

(注3) 每批样品搅拌速度和搅拌时间要完全一致。

(注4) 每批测定的数量不宜超过30个样品，否则比浊前的放置时间过久，会使吸收值降低。

4-4.3 土壤中有效硫的测定（磷酸盐—HOAc浸提—BaSO₄比浊法）

4-4.3.1 原理 用浸提剂Ca(H₂PO₄)₂—2NHOAc浸提酸性土壤有效硫，能浸提出土壤中酸溶性硫酸盐，浸提液中的H₂PO₄⁻能置换出吸附性SO₄²⁻、Ca²⁺，能抑制土壤有机质的浸出，从而取得清亮的浸出液。浸出液中的少量有机质可用H₂O₂氧化除尽后，即可用快速的BaSO₄比浊法测定。

4-4.3.2 主要仪器 振荡机；电热板或砂浴；分光光度计；电磁搅拌器。

4-4.3.3 试剂

1. 30% H₂O₂（二级）。

2. 1:4 HCl（二级）。

3. 0.25% 阿拉伯胶水。

4. 浸提剂：称取Ca(H₂PO₄)·H₂O 2.04g溶于1L 2N HOAc中。

5. BaCl₂·2H₂O晶粒（同全硫测定）。

6. 100ppm S标准液：准确称取K₂SO₄（二级）0.5436g溶于水，定容至1L。

4-4.3.4 操作步骤 称取过1mm筛的风干土样10.00g，加50ml浸提剂，在20—25℃下振荡1小时，过滤。

吸取滤液25ml于100ml三角瓶中，在电热板和砂浴上加热，用30% H₂O₂ 3—5滴氧化有

有机物。待有机物分解完全后,继续煮沸,除尽过剩的 H_2O_2 。加入1:4HCl 1ml得到清亮的溶液。

将全部溶液转入25ml容量瓶中,三角瓶用水洗涤数次,加入0.25%阿拉伯胶2ml,用水定容。转入150ml烧杯中,加入 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1.0g,于电磁搅拌器上搅拌1分钟。在5—30分钟以内,取一份装入3cm比色槽中,用分光光度计在波长440nm处比浊。在测定样品的同时,应做空白试验。

标准曲线的绘制(注):将100ppmS标准液用水准确稀释至10ppm。吸取0、1、3、5、8、10、12ml分别放入25ml容量瓶中,加入20% HCl 1ml和0.25%阿拉伯胶2ml,用水定容,得到0、0.4、1.2、2、3.2、4、4.8ppmS的标准系列。用同上的操作步骤比浊,然后绘制标准曲线。

4-4.3.5 结果计算

$$\text{土壤有效 S}_{\text{ppm}} = \frac{\text{ppmS} \times \text{比浊体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: ppmS——从标准曲线上查得硫的浓度,

W ——风干土重(g),

比浊液体积——25ml,

分取倍数——2。

两次平行测定结果的允许误差为2ppmS。

4-4.3.6 注释

(注)标准曲线在浓度低的一端不成直线。为了提高测定的可靠性,可在样品溶液和标准系列中都添加等量 SO_4^{2-}S ,使浓度提高到1ppmS(加入10ppmS标准液2.5ml)。

参 考 文 献

- [1] 方肇伦,流动注射分析的进展,土壤学进展,2.48—52页 1982年。
- [2] 李西开,紫外分光光度测定硝酸盐,土壤学进展6 44—54页 1983年。
- [3] 易小琳,李西开,韩琅韦,紫外分光光度法测定硝态氮,土壤通报6 1983年。
- [4] 中国科学院南京土壤研究所,氨气敏电极的试制及其在土壤研究中的应用 土壤3 173—176页 1977年。
- [5] [美]L.M沃而什J.D比坦主编 周鸣铮译,袁可能校,土壤测定与植物分析 65—75页,农业出版社。1982年5月。
- [6] 农业部教育局,华南农学院 水稻营养与施肥。外籍学者讲学材料之十九 74—76页 1982.5。
- [7] [美]J.M.布伦纳等著,曹亚澄译,朱北良、刘正宇、邢光喜校,土壤氮素分析法,208—230页,农业出版社 1981年。
- [8] 中国土壤学会第五次代表大会暨学术年会论文集 中国土壤的合理利用和施肥(下册)215—217页 中国土壤学会 1983年11月。
- [9] 刘崇群,土壤硫素和硫肥施用问题,土壤进展4 11—18页 1981年。
- [10] [美]S.L.蒂斯代尔W.L.纳尔逊著(孙秀廷、曹志洪等译鲁如坤等校)土壤肥力与肥料 167—182页 科学出版社。1984年8月。

第五章 土壤中磷的测定

5-1 概 述

土壤全磷含量（以 P_2O_5 表示）一般为0.10—0.15%，但高的可达0.25%，低的只有0.05%。从各地分析材料来看，我国土壤中磷的含量也大致在这个范围内。南方酸性土壤全磷含量一般低于0.10%，最低的只有0.04%；北方石灰性土壤磷的含量则较高。

土壤全磷含量的高低，受土壤母质、成土作用和耕作施肥的影响很大。一般而言，基性火成岩的风化母质含磷多于酸性火成岩的风化母质。我国黄土母质全磷含量是比较高的，一般均在0.13—0.16%之间。另外，土壤中磷的含量与土壤质地和有机质含量也有关系，粘土含磷多于砂性土，有机质丰富的土壤含磷亦较多。磷在土壤剖面中的分布，耕作层含磷量一般高于底土层。

在全磷含量很低的情况下（ P_2O_5 0.05—0.10%以下），土壤中有效磷的供应也常感不足，但是全磷含量较高的土壤，却不一定说明它已有足够的有效磷供应当季作物生长的需要，因为土壤中磷大部分成难溶性化合物而存在。例如我国大面积发育于黄土性母质的石灰性土壤，全磷含量均在0.13—0.16%之间，高的在0.20%以上，但由于土壤中大量游离碳酸钙的存在，大部分磷成为难溶性的磷酸钙盐，能被作物吸收利用的有效磷含量很低，施用磷肥有明显的增产效果。因此从作物营养和施肥的角度来看，除全磷分析外，特别要测定土壤中有效磷含量，这样才能比较全面地说明土壤磷素肥力的供应状况。

土壤中磷可以分为两大类，即无机磷和有机磷。矿质土壤以无机磷为主，有机磷约占全磷的20—50%。土壤有机磷是一个很复杂的问题，许多组成和结构还不清楚，大部分有机磷，以高分子形态存在，有效性不高，这个问题一直是土壤学中一个重要的研究课题。

土壤中无机磷以吸附态和钙、铁、铝等的磷酸盐为主，土壤中无机磷存在的形态受pH的影响很大。石灰性土壤中以磷酸钙盐为主，酸性土壤中则以磷酸铝和磷酸铁占优势。中性土壤中磷酸钙、磷酸铝和磷酸铁的比例大致为1:1:1。酸性土壤特别是酸性红壤中，由于大量游离氧化铁存在，很大一部分磷酸铁被氧化铁薄膜包裹成为闭蓄态磷，磷的有效性大大降低。另外，石灰性土壤中游离碳酸钙的含量对磷的有效性影响也很大，例如磷酸一钙、磷酸二钙、磷酸三钙等随着钙与磷的比例增加，其溶解度和有效性逐渐降低。因此进行土壤磷的研究时，除对全磷和有效磷测定外，很有必要对不同形态磷进行分离测定，磷的分级方法就是用来分离和测定不同形态磷的。

5-2 土壤全磷的测定

5-2.1 土壤样品的分解和溶液中磷的测定

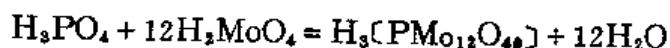
土壤全磷测定要求把无机磷全部溶解,同时把有机磷氧化成无机磷,因此全磷的测定,第一步是样品的分解,第二步是溶液中磷的测定。

5-2.1.1 土壤样品的分解 样品分解有 Na_2CO_3 熔融法, $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化法和灼烧法即灼烧后用盐酸溶解。目前 $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化法应用最普遍,因为操作手续方便,又不需要白金坩埚,但 $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 消化法不及 Na_2CO_3 熔融法样品分解完全。但其分解率已达到全磷分析的要求。 Na_2CO_3 熔融法虽然操作手续较繁,但样品分解完全,仍是全磷测定分解的标准方法。目前也有人用 NaOH 熔融法,样品在银或镍坩埚中用 NaOH 熔融是分解土壤全磷(或全钾)比较完全和简便方法。灼烧法测出结果一般偏低。

5-2.1.2 溶液中磷的测定 溶液中磷的测定,一般都用磷的钼蓝比色法。多年来,人们对钼蓝比色法进行了大量的研究工作,特别是在还原剂的选用上有了很大改革。最早常用的还原剂有氯化亚锡、亚硫酸氢钠等,以后采用有机还原剂如1,2,4-氨基萘酚磺酸,硫酸联氨,抗坏血酸等,目前应用较普遍的是钼锑抗混合试剂。

还原剂中的氯化亚锡的灵敏度最高,显色快,但颜色不稳定。土壤速效磷的速测方法仍多用氯化亚锡作还原剂,抗坏血酸是近年被广泛应用的一种还原剂,它的主要优点是生成的颜色稳定,干扰离子的影响较小,适用范围较广,但显色慢,需要加温。如果溶液中有一定的三价锑存在时,则大大加快了抗坏血酸的还原反应,在室温下也能显色。

溶液中磷的测定 加钼酸铵于含磷的溶液中,在一定酸度条件下,溶液中的正磷酸与钼酸络合形成磷钼酸杂多酸。



杂多酸是由两种或两种以上简单分子的酸组成的复杂的多元酸,是一类特殊的络合物。在分析化学中,主要是在酸性溶液中,利用 H_3PO_4 或 H_4SiO_4 等作为原酸,提供整个络合阳离子的中心体,再加钼酸根配位使生成相应的12-钼杂多酸,然后再进行光度法、容量法或重量法测定。

磷钼酸的铵盐不溶于水,因此在过量铵离子存在下,同时磷的浓度较高时,即生成黄色沉淀磷钼酸铵 $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$,这是重量法和容量法的基础。当少量磷存在时,加钼酸铵则不产生沉淀,仅使溶液略现黄色 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$,其吸光度很低,加入 NH_4VO_3 使生成磷钒钼杂多酸。磷钒钼杂多酸是由正磷酸、钒酸和钼酸三种酸组合而成的杂多酸,称为三元杂多酸 $\text{H}_3(\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$,根据这个化学式,可以认为磷钒钼酸是用一个钒酸根取代12-钼磷酸分子中的一个钼酸的结果。三元杂多酸比磷钼酸具有更强的吸光作用,亦即有较高的吸光度,这是钒钼黄法测定磷的依据(此法将在植物样品中磷的测定时介绍),但是在磷较少的情况下,一般都用更灵敏的钼蓝法,即在适宜试剂浓度下,加入适当的还

原剂,使磷钼酸中的一部分 Mo^{6+} 离子被还原为 Mo^{5+} ,生成一种叫做“钼蓝”的物质,这是钼蓝比色法的基础。蓝色产生的速度、强度、稳定性等与还原剂的种类、试剂的适宜浓度特别是酸度以及干扰离子等有关。

还原剂的种类 对于杂多酸还原的产物——钼蓝及其机理,虽然有很多人作过研究,但意见不一致,目前一般认为:杂多酸的蓝色还原产物是由 Mo^{6+} 和 Mo^{5+} 原子构成,仍维持12-钼磷酸的原有结构不变,且 Mo^{5+} 不再进一步被还原。一般认为磷钼杂多蓝的组成可能为 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$ 或 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 2\text{Mo}_2\text{O}_5$,说明杂多酸阳离子中有两个或四个 Mo^{5+} 被还原到 Mo^{5+} (有的书上把磷钼杂多蓝的组成写成 $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 2\text{MoO}_2$,这样钼原子似乎已被还原到四价,这是不大可能的)。

与钒相似,锑也能与磷钼酸反应生成磷锑钼三元杂多酸,其组成为 $\text{P}:\text{Sb}:\text{Mo}=1:2:12$,此磷锑钼三元杂多酸在室温下能迅速被抗坏血酸还原为蓝色的络合物,而且还还原剂与钼试剂配成单一溶液,一次加入,简化了操作手续,有利于测定方法的自动化。

H_3PO_4 、 H_3AsO_4 和 H_4SiO_4 都能与钼酸结合生成杂多酸,在磷的测定中,硅的干扰可以控制酸度抑制之。磷钼杂多酸在较高酸度下形成(0.4—0.8N),而硅钼酸则在较低酸度下生成(0.1—0.24N)砷的干扰则比较难克服。所幸,土壤中砷的含量很低,而且砷钼酸还原速度较慢,灵敏度较磷低,在一般情况下,不致影响磷的测定结果。但是在使用农药砒霜时,要注意砷的干扰影响,在这种情况下,在未加钼试剂之前将砷还原成亚砷酸而克服之。

在磷的比色测定中,三价铁也是一种干扰离子,它将影响溶液的氧化还原势,抑制蓝色的生成。在用 SnCl_2 作还原剂时,溶液中的 Fe^{3+} 不能超过20ppm,因此过去全磷分析中,样品分解强调用 Na_2CO_3 熔融,或 HClO_4 消化。因为 Na_2CO_3 熔融或 HClO_4 消化,进入溶液的 Fe^{3+} 较少。但是用抗坏血酸作还原剂, Fe^{3+} 含量即使超过400ppm,仍不致产生干扰影响,因为抗坏血酸能与 Fe^{3+} 络合,保持溶液的氧化还原势。因此磷的钼蓝比色法中,抗坏血酸作为还原剂已广泛被采用。

钼蓝显色是在适宜的试剂浓度下进行的。不同方法所要求的适宜试剂浓度不同。所谓试剂的适宜浓度是指酸度,钼酸铵浓度以及还原剂用量要适宜,使一定浓度的磷产生最深

表 5—1 三种钼蓝法的工作范围和试剂浓度

项 目	SnCl_2 — H_2SO_4 体系	SnCl_2 — HCl 体系	钼 锑 抗 体 系
工作范围(ppmP)	0.02—1.0	0.05—2	0.01—0.6
显色时间(分钟)	5—15	5—15	20—60
稳定性	15分钟	20分钟	8小时*
最后显色酸度(N)	0.39—0.40	0.6—0.7	0.35—0.55
显色适宜温度(°C)	20—25	20—25	20—60
钼酸铵(%)	0.1	0.3	0.1
还原剂(%)	0.007	0.012	抗坏血酸0.08—0.15, 酒石酸氧锑钾0.0024—0.005

* 见《土壤农业化学常规分析方法》,科学出版社,1983年,p.96

最稳定的蓝色。磷钼杂多酸是在一定酸度条件下生成的，过酸与不足均会影响结果。因此在磷的钼蓝比色测定中酸度的控制最为重要。不同方法有不同的酸度范围。兹将常用的三种钼蓝法的工作范围和各种试剂在比色液中的最终浓度列于表5—1。

上述三种方法以 $\text{SnCl}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ 体系最灵敏，钼锑抗—硫酸体系的灵敏度接近 $\text{SnCl}_2\text{—H}_2\text{SO}_4$ 体系，而显色稳定，受干扰离子的影响亦较小，更重要的是还原剂与钼试剂配成单一溶液，一次加入，简化了操作手续，有利于测定方法的自动化，因此目前钼锑抗— H_2SO_4 体系被广泛采用。

5-2.2 土壤全磷测定方法—— $\text{HClO}_4\text{—H}_2\text{SO}_4$ 法

5-2.2.1 原理 用高氯酸分解样品，因为它既是一种强酸，又是一种强氧化剂，能氧化有机质，分解矿物质，而且高氯酸的脱水作用很强，有助于胶状硅的脱水，并能与 Fe^{3+} 络合，在磷的比色测定中抑制了硅和铁的干扰。硫酸的存在提高消化液的温度，同时防止消化过程中溶液蒸干，以利消化作用的顺利进行。本法用于一般土壤样品分解率达97—98%，但对红壤性土壤样品分解率只有95%左右。溶液中磷的测定采用钼锑抗比色法（其原理见5-2.1.2）。

5-2.2.2 主要仪器 721型分光光度计。

5-2.2.3 试剂

1. 浓硫酸（比重1.84，二级）。

2. 70—72%高氯酸（二级）。

3. 2,6-二硝基酚或2,4-二硝基酚指示剂溶液：溶解二硝基酚0.25g于100ml水中。此指示剂的变色点约为pH3，酸性时无色，碱性时呈黄色。

4. 4N氢氧化钠溶液：溶解NaOH 16g于100ml水中。

5. 2N 硫酸溶液：吸取浓硫酸 6ml，徐徐加入80ml水中，边加边搅动，冷却后加水至100ml。

6. 钼锑抗试剂：称取酒石酸氧锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]\text{O.5g}$ ，溶解于100ml水中，制成0.5%的溶液。

另称取钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]\text{10g}$ ，溶于450ml水中，徐徐加入153ml浓 H_2SO_4 ，边加边搅。再将0.5%的酒石酸氧锑钾溶液100ml加入到钼酸铵溶液中，最后加水至1L。充分摇匀，贮于棕色瓶中，此为钼锑混合液。

临用前（当天），称取1.5g左旋抗坏血酸（即维生素C，三级），溶于100ml钼锑抗混合液中，混匀，此即钼锑抗试剂。有效期24小时，如藏于冰箱中则有效期较长。此试剂中 H_2SO_4 为5.5N，钼酸铵为1%，酒石酸氧锑钾为0.05%，抗坏血酸为1.5%。

7. 磷标准溶液：准确称取在105℃烘箱中烘干的 KH_2PO_4 （一级）0.2195g，溶解在400ml水中，加浓 H_2SO_4 5ml（加 H_2SO_4 防长霉菌，可使溶液长期保存），转入1L容量瓶中，加水至刻度。此溶液为50ppm P标准溶液。

吸取上述磷标准溶液25ml, 稀释至250ml, 即为5 ppmP 标准溶液(此溶液不宜久存)。

5-2.2.4 操作步骤

(1) 待测液的制备: 准确称取通过100目筛子的风干土样 $0.50 \times \times \sim 1.0 \times \times \times$ g (注1), 置于50ml开氏瓶(或50ml 消化管)中, 以少量水湿润后, 加浓 H_2SO_4 8ml, 摇匀后, 再加70—72% $HClO_4$ 10滴, 摇匀, 瓶口上加一个小漏斗, 置于电炉上加热消煮20分钟。全部消煮时间约为30—40分钟。在样品分解的同时做一个空白试验, 即所用试剂同上, 但不加土样, 同样消煮得空白消煮液。

将冷却后的消煮液倒入100ml容量瓶中(容量瓶中事先盛水30—40ml)用水冲洗开氏瓶, 用水应根据少量多次的原则, 轻轻摇动容量瓶, 待完全冷却后, 加水定容。静置过夜, 次日小心地吸取上层澄清液进行磷的测定; 或者用干的蓝色带滤纸(注2)过滤, 将滤液接收在100ml干燥的三角瓶中。

(2) 测定: 吸取澄清液或滤液5ml (对含 P_2O_5 0.1%以下的样品可吸取10ml, 以含磷量在20—30 μ g为最好) 注入50ml容量瓶中, 用水冲稀至30ml, 加二硝基酚指示剂2滴, 滴加4N NaOH溶液直至溶液转变为黄色, 再加2N H_2SO_4 1滴, 使溶液的黄色刚刚褪去(这里不用 NH_4OH 调节酸度, 因消煮液酸浓度较大, 需用较多的碱去中和, 而 NH_4OH 浓度如果超过1%, 就会使钼蓝色迅速消退)。然后加钼锑抗试剂5ml, 再加水定容至50ml, 摇匀。30分钟后, 用880nm 或700nm波长进行比色(注3), 以空白液的透光率为100(或光密度为0), 读出测定液的透光度或吸收值。

(3) 标准曲线: 吸取5ppmP标准溶液0、1、2、4、6、8、10ml, 分别放入50ml容量瓶中, 加水至约30ml, 再加空白试验定容后的消煮液5ml, 调节溶液pH为3, 然后加钼锑抗试剂5ml, 最后用水定容至50ml。30分钟后进行比色。各瓶比色液磷的浓度分别为0、0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ppmP。

5-2.2.5 结果计算 从标准曲线上查得待测液的磷含量后, 可按下列式进行计算:

$$P(\%) = \text{待测液磷含量 (ppmP)} \times \frac{V}{w} \times \frac{V_2}{V_1} \times 10^{-4}$$

$$P_2O_5(\%) = P\% \times 2.29$$

式中: V——样品制备溶液的ml数;

w——烘干土样重(g);

V_1 ——吸取滤液毫升数;

V_2 ——显色的溶液体积;

10^{-4} ——将ppm数换算成%的乘数;

2.29——将P换算成 P_2O_5 的乘数。

5-2.2.6 注释

(注1) 最后显色溶液中含磷量在20—30 μ g为最好。控制磷的浓度主要通过称样重或最后显色时吸取待测液的毫升数。

(注2) 目前国产滤纸, 标有蓝色带的不含磷。如果没有这种滤纸, 可以自行制备, 方法是: 取9cm或7cm的定性滤纸200张置于大烧杯中, 加1:2HCl300ml, 浸泡3小时, 取出后分2份, 分别用蒸馏水漂洗3—5次, 再用1:2HCl300ml浸泡3小时, 然后叠放在平瓷漏斗上, 用蒸馏水冲洗至中性, 取出凉干备用。

(注3) 本法钼蓝显色液比色时用880nm波长比700nm更灵敏, 一般分光光度计为721型只能选700nm波长。

5-2.3 土壤全磷测定方法二—— Na_2CO_3 熔融法

5-2.3.1 原理 其基本原理是硅酸盐矿物含酸性成分较多, 直接用酸溶解较困难, 但经碳酸钠熔融后, 增加碱的比例, 即能溶解于盐酸溶液中。

硅酸盐的溶解度决定于硅和金属元素的比例以及金属元素的碱度。硅和金属元素的比例愈小, 金属元素的碱性愈强, 则硅酸盐的溶解度愈大, 用 Na_2CO_3 熔化土样, 即增加样品中碱金属的比例, 保证熔解物能为酸所分解, 甚至能溶解于水中。在一般情况下, Na_2CO_3 的用量要大于土样重的4倍, 对于红壤因含铁铝较多, 应增加 Na_2CO_3 的用量, 使 Na_2CO_3 与土样重量之比为6:1。溶液中磷的测定用钼锑抗法(其原理见5-2.1.2)。

5-2.3.2 主要仪器 铂坩埚(30ml); 铂头坩埚钳; 高温电炉。

5-2.3.3 试剂

1. Na_2CO_3 (二级) 磨细, 通过60目。

2. 6N H_2SO_4 溶液: 取浓 H_2SO_4 (二级)167ml缓缓倒入约800ml水中, 不断搅拌, 冷却后稀释至1L。

其余试剂同5-2.2.3。

5-2.3.4 操作步骤 称取通过100目的烘干土壤样品 $0.25 \times \times \text{g}$ 置于铂坩埚中, 另外称取研细的无水 Na_2CO_3 2g, 将其中的1.8g小心地用平头玻璃棒与样品充分搅拌均匀, 其余的 Na_2CO_3 铺于混合物表面, 并轻轻敲动坩埚、铺平(注)。将坩埚放入高温电炉中, 升温至900—920℃熔融, 20分钟后取出, 趁热时揭盖观察熔块状态, 若表面呈凹形, 颜色均一, 无气泡时则熔融已完全(若有白色原状 Na_2CO_3 或表面高低突起者, 则表示熔融尚不完全, 应继续熔融5—10分钟)。熔融完成后^[1], 用铂包尖的钳子钳住坩埚, 轻缓地旋动其内容物, 使其冷却后沿坩埚壁形成一薄层, 最后把仍然是热的坩埚放到水中, 淹没到高度的一半, 固化的熔块于是碎裂为小片, 这样就很容易从坩埚壁脱落。然后将熔块移入100ml高型烧杯中, 盖上表面皿, 小心地加入约6N H_2SO_4 10ml溶解熔块, 并用热水洗净坩埚。将烧杯中的内容物洗入100ml容量瓶中, 用热水及橡皮头玻璃棒洗净烧杯, 洗涤液均倒入上述容量瓶中, 冷却后定容, 用干燥漏斗和无磷滤纸过滤于三角瓶中。

吸取滤液5—10ml(含5—25 μgP)于50ml容量瓶中, 加水稀释至约30ml, 用钼锑抗比色法测定含磷量[同5-2.2.4操作步骤中(2), (3)]。在整个操作过程中, 同时作试剂空白试验。

5-2.3.5 结果计算

同5-2.2.5。

5-2.3.6 注释

(注) 所用铂锅必须表面平整。样品与 Na_2CO_3 要充分拌匀, 否则熔块往往不易脱出。

5-3 土壤速效磷的测定

5-3.1 概 述

了解土壤中速效磷供应状况, 对于施肥有着直接的指导意义。土壤中速效磷的测定方法很多。有生物方法, 化学速测方法, 同位素方法, 阴离子交换树脂方法等。

在测定土壤有效磷之前, 先了解一些名词的涵义是重要的。文献中常常用土壤中有有效磷含量, 土壤中磷的有效性, “磷位”, 磷素供应的强度因素, 容量因素, 速率等。弄清楚这些名词, 对土壤有效磷的提取是有帮助的。

土壤中有有效磷含量是指能为当季作物吸收的磷量, 因此有效磷的测定生物方法是最直接的, 即在温室中进行盆钵试验, 测定在一定生长时间内作物从土壤吸收的磷量。

土壤中磷的有效性是指土壤中存在的磷能为植物吸收利用的程度, 有的比较容易, 有的则较难。这里就涉及到强度、容量、速率等因素。

土壤固相磷 $\longleftrightarrow$ 溶液中磷 $\longrightarrow$ 植物从溶液吸收磷

植物吸收磷, 首先决定于溶液中磷的浓度(强度因素), 溶液中磷的浓度高, 则植物吸收的磷就多。当植物从溶液中吸收磷时, 溶液中磷的浓度降低, 则固相磷不断补给以维持溶液中磷的浓度不降低, 这就是土壤的磷供应容量。

固相磷进入溶液的难易, 或土壤吸持磷的能力, 即所谓“磷位” ($\frac{1}{2}p\text{Ca} + p\text{H}_2\text{PO}_4$), 它与土壤水分状况用 pF 表示相似, 即用能量概念来表示土壤的供磷强度。土壤吸持磷的能力愈强, 则磷对植物的有效性愈低。

土壤有效磷的测定, 生物的方法被认为是最可靠的。目前用同位素 ^{32}P 稀释法测得的“A”值被认为是标准方法。阴离子树脂方法有类似植物吸收磷的作用, 即树脂不断从溶液中吸附磷, 是单方向的, 有助于固相磷进入溶液, 测出的结果也接近“A”值。但是用得最普遍的是化学速测方法。化学速测方法即用提取剂提取土壤中的有效磷。

5-3.2 土壤有效磷的化学浸提方法

1. 用水作提取剂: 植物吸收的磷主要是 H_2PO_4^- 的形态, 因此测定土壤中水溶性磷应是测定土壤有效磷的一个可靠方法。但是用水提取不易获得澄清的滤液; 水溶液缓冲能力弱, 溶液 pH 容易改变, 影响测定结果, 而且很多含有效磷低的土壤, 测定也有困难, 因为水的提取能力较弱。因此本法未能广泛被采用。砂性土壤用这个方法是比较适合的, 因为砂性土壤固定磷的能力不大, 存在于砂性土壤中的磷以水溶性磷为主。

2. 饱和以 CO_2 的水为提取剂: 它的理论根据是植物根分泌 CO_2 , 根部周围溶液的 pH 约

为5。实践证明,石灰性土壤中磷的溶解度随着水溶液中 CO_2 浓度的增加而增加。虽然操作手续较繁,仍是石灰性土壤有效磷测定的一个很好的方法。

3.有机酸溶液为提取剂:用有机酸作土壤有效磷的提取剂,其理论根据与饱和以 CO_2 的水一样,植物根分泌有机酸,其溶解能力相当于饱和以 CO_2 的水。常用的有机酸有柠檬酸、乳酸、醋酸等。这些有机酸提取剂西欧国家用得比较多,例如英国用1%柠檬酸作提取剂,西德用乳酸铵钙缓冲液。

4.无机酸为提取剂:无机酸的选用主要是从分析方法的方便来考虑的,当然它需与作物吸收磷有相关性。一般均用缓冲溶液如 $\text{HOAc}-\text{NaOAc}$ 溶液, $\text{pH } 4.8$; $0.002\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{pH } 3$; $0.0025\text{N}\text{HCl}-0.03\text{N}\text{NH}_4\text{F}$ 等,也有用 $0.2\text{N}\text{HCl}$, $0.05\text{N}\text{HCl}-0.025\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$ 双酸法。这些提取剂中 $\text{HOAc}-\text{NaOAc}$ 法曾被称为通用方法,它不仅能提取有效磷,而且也能提取 NO_3^- 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等。 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 双酸法也有此优点。这些方法主要用于酸性土壤,不适用于石灰性土壤。

5.碱溶液为提取剂:目前 $0.5\text{M}\text{NaHCO}_3$ 溶液是用得最广的碱提取剂,它的理论根据是在 $\text{pH } 8.5$ 的 NaHCO_3 溶液中 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等离子的活度很低,有利于磷的提取,而溶液中 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 等阴离子均能置换 H_2PO_4^- 。这个方法主要用于石灰性土壤,但也可用于中性和酸性土壤。

影响有效磷提取的因素:(1)提取剂的种类各种阴离子从固相上置换磷酸根的能力顺序如下: $\text{F}^- > \text{柠檬酸} > \text{HCO}_3^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$,由于 F^- 溶解磷的能力较强,同时又能与铁、铝等阳离子络合,因此 $0.025\text{N}\text{HCl}-0.03\text{N}\text{NH}_4\text{F}$ 法被广泛用于酸性土壤有效磷的测定;但对水稻土不太适宜;(2)水土比例。提取过程中磷的再固定是一个重要因素,增大水土比例,不仅能增加磷的溶解,而且能减少磷的再固定,因此水土比例不同,测出的结果相差很大;(3)振荡时间,固相磷的溶解作用和交换作用都与作用时间有关,因此振荡时间必须规定,才能获得比较好的结果;(4)温度的影响。提取和显色过程受温度的影响很大,一般要在室温($20-25^\circ\text{C}$)下进行。

总之,提取液的浓度越高,水土比例愈大,振荡时间愈长,浸提出来的养分愈多。但这里必须指出,化学速测方法提取的磷只是有效磷的一部分,并不要求提取出全部有效磷,只要求提取出来的有效磷能与作物吸收的磷有密切关系。因此并不是水土比例愈大愈好,相反,提取有效磷时不希望太大的水土比例。有人认为,在土壤有效磷的提取过程中,克

表 5-2 土壤有效磷测定常用的三种方法

适 用 于	浸 提 剂	pH	土水比例	振荡时间(min)
酸 性 土 壤	$0.05\text{N}\text{HCl}-0.025\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$	—	5:20	5
酸 性 土 壤	$0.03\text{N}\text{NH}_4\text{F}-0.025\text{N}\text{HCl}$	1.6	1:7	1
石 灰 性 土 壤	$0.5\text{M}\text{NaHCO}_3$	8.5	5:100	30

服非有效磷的溶解是方法成败的关键。因此水土比例不能太大，振荡时间也不要太长，表5—2列出三种常用的化学提取方法。

5-3.3 中性和石灰性土壤速效性磷的测定——0.5M NaHCO₃法

5-3.3.1 原理 石灰性土壤由于大量游离碳酸钙存在，不能用酸溶液来提取有效磷。一般用碳酸盐的碱溶液。由于碳酸根的同离子效应，碳酸盐的碱溶液降低碳酸钙的溶解度，也就降低了溶液中钙的浓度，这样就有利于磷酸钙盐的提取。同时由于碳酸盐的碱溶液，也降低了铝和铁离子的活性，有利于磷酸铝和磷酸铁的提取。此外，碳酸氢钠碱溶液中存在有 OH⁻，HCO₃⁻，CO₃⁻ 等阴离子有利于吸附态磷的置换，因此 NaHCO₃ 不仅适用石灰性土壤，也适应于中性和酸性土壤中速效磷的提取。待测液中的磷用钼锑抗试剂显色，进行比色测定。

5-3.3.2 主要仪器 往复振荡机；分光光度计或比色计。

5-3.3.3 试剂

1. 0.5M NaHCO₃ 浸提液：溶解 42.0g NaHCO₃ 于 800ml 水中，以 0.5N NaOH 溶液调节浸提液的 pH 至 8.5。此溶液曝于空气中可因失去 CO₂ 而使 pH 增高，可于液面加一层矿物油保存之。此溶液贮存于塑料瓶中比在玻璃瓶中容易保存，若贮存超过一个月，应检查 pH 值是否改变。

2. 无磷活性炭：活性炭常常含有磷，应做空白试验，检验有无磷存在。如含磷较多，须先用 2N HCl 浸泡过夜，用蒸馏水冲洗多次后，再用 0.5M NaHCO₃ 浸泡过夜，在平瓷漏斗上抽气过滤，每次用少量蒸馏水淋洗多次，并检查到无磷为止。如含磷较少，则直接用 NaHCO₃ 处理即可。

其他钼锑抗试剂、磷标准溶液同 5-2.2.1 试剂中 6，7。

5-3.3.4 操作步骤 称取通过 20 目筛子的风干土样 2.5g 于 150ml 三角瓶（或大试管）中，加入 0.5M NaHCO₃ 溶液 50ml，再加一勺无磷活性炭（注1），塞紧瓶塞，在振荡机上振荡 30 分钟（注2），立即用无磷滤纸过滤，滤液承接于 100ml 三角瓶中，吸取滤液 10ml（含磷量高时吸取 2.5—5.0ml，同时应补加 0.5M NaHCO₃ 溶液至 10ml）于 150ml 三角瓶中（注3），再用滴定管准确加入蒸馏水 35ml，然后用吸管加入钼锑抗试剂 5ml（注4），摇匀，放置 30 分钟后，用 880nm 或 700nm 波长进行比色。以空白液的吸收值为 0，读出待测液的吸收值（A）。

标准曲线绘制：分别吸取 5ppm 磷标准溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 于 150ml 三角瓶中，再加入 0.5M NaHCO₃ 10ml，准确加水使各瓶的总体积达到 45ml，摇匀；最后加入钼锑抗试剂 5ml，混匀显色。同待测液一样进行比色，绘成标准曲线。最后溶液中磷的浓度分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5Pppm。

5-3.3.5 结果计算

$$\text{土壤速效 P(ppm)} = \frac{\text{显色液 Pppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{w}$$

式中，显色液 Pppm——从工作曲线查得显色液的 Pppm 数，

显色液体积——50ml，

分取倍数——浸提液总体积 50ml/吸取浸出液毫升数，

w——风干土重 (g)。

土壤速效磷 (P) ppm	等级
< 5	低
5—10	中
> 10	高

5-3.3.6 注释

(注 1) 活性炭对 PO_4^{3-} 有明显的吸附作用，当溶液中同时存在大量的 HCO_3^- 离子时，活性炭对 PO_4^{3-} 不表现出吸附现象，这可能是 HCO_3^- 离子饱和了活性炭颗粒表面，抑制了活性炭对 PO_4^{3-} 的吸附作用。

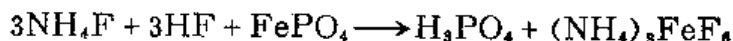
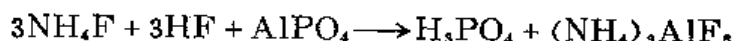
(注 2) 本法浸提温度对测定结果影响很大，有关资料曾用不同方式校正该法浸提温度对测定结果的影响，但这些方法都是在某些地区和某一条件下所得的结果，对于各地区不同土壤和条件下不能完全适用，因此必须严格控制浸提时的温度条件，一般要在室温 (20—25°C) 下进行，具体分析时，前后各批样品应在这个范围内选择一个固定的温度，以便对各批结果进行相对比较。最好在恒温振荡机上进行提取。显色温度 (20°C 左右) 较易控制。

(注 3) 由于取 0.5M NaHCO_3 浸提液 10ml 于 50ml 容量瓶中，加水和钼锑抗试剂后，即产生大量的 CO_2 气体，由于容量瓶口小， CO_2 气体不易逸出，在混匀过程中，常常造成试液外溢，造成测定误差。为了克服这个缺点，可以准确加入提取液、水和钼锑抗试剂 (共计 50ml) 于三角瓶中，混匀、显色。

(注 4) 全磷钼锑抗法，其显色溶液的酸的浓度为 0.55N，钼酸铵浓度为 0.1%。在 A. L. Page, Methods of Soil Analysis, part. 2, 1982 一书中 (419—422 页) Olsen 法中先用 H_2SO_4 中和 NaHCO_3 提取液至 pH5，再加钼锑抗试剂使最后显色溶液的酸的浓度为 0.4N，钼酸铵浓度为 0.096%，经我们试验，用本法测定磷的含量，其结果是很理想的。为了统一应用全磷测定中的钼锑抗试剂，同时考虑到 Olsen 法是例行方法，可以省去中和步骤，这样最后显色液酸的浓度约为 0.45N，钼酸铵浓度为 0.1%，这样仍在合适的显色酸的浓度范围。

5-3.4 酸性土壤速效磷的测定方法——0.03N NH_4F —0.025N HCl 法

5-3.4.1 原理 NH_4F — HCl 法主要提取酸溶性磷和吸附态磷包括大部分磷酸钙和一部分磷酸铝和磷酸铁，因为在酸性溶液中氟离子能与三价铝离子和铁离子形成络合物，促使磷酸铝和磷酸铁的溶解，



溶液中磷与钼酸铵作用生成磷钼杂多酸，在一定酸度下被 SnCl_2 还原成磷钼蓝，蓝色深浅与磷的浓度成正比。

5-3.4.2 试剂

1. 0.5N 盐酸溶液: 20.2ml 浓盐酸用蒸馏水稀释至 500ml。
2. 1N 氟化铵溶液: 溶解 37g NH_4F 于水中, 稀释至 1L, 贮存在塑料瓶中。
3. 浸提液: 分别吸取 15ml 1.0N NH_4F 溶液和 25ml 0.5N HCl 溶液, 加入到 460ml 蒸馏水中, 此即 0.03N NH_4F —0.025N HCl 溶液。
4. 钼酸铵试剂: 溶解 15g 钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 于 350ml 蒸馏水中, 徐徐加入 350ml 10N HCl , 并搅动之, 冷却后, 加水稀释至 1L, 贮于棕色瓶中。
5. 2.5% 氯化亚锡甘油溶液: 溶解 2.5g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于 10ml 浓盐酸中, 待 SnCl_2 全部溶解溶液透明后, 再加化学纯甘油 90ml, 混匀, 贮存于棕色瓶中(注1)。
6. 磷标准溶液 (50ppmP) 参照土壤全磷测定方法一。吸取 50ppmP 溶液 50ml 于 250ml 容量瓶中, 加水稀释定容, 即得 10ppmP 标准溶液。

5-3.4.3 操作步骤 称 1g 土样, 放入 20ml 试管中, 从滴定管中加入 7ml 浸提液(注2), 试管加塞后, 摇动 1 分钟, 用无磷干滤纸过滤。如果滤液不清, 可将滤液倒回滤纸上再过滤, 吸取滤液 2ml(注3), 加蒸馏水 6ml 和 2ml 钼酸铵试剂, 混匀后, 加氯化亚锡甘油溶液 1 滴, 再混匀。在 5—15 分钟内(注4), 用 660nm 的滤光片, 在光电比色计上进行比色(注5)。

标准曲线的绘制分别吸取 10ppmP 标准溶液 2.5、5.0、10.0、15.0、20.0 和 25.0ml, 放入 50ml 容量瓶中, 加水至刻度, 配成 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 ppmP 的系列标准溶液。

分别吸取系列标准溶液各 2ml, 加水 6ml 和钼试剂 2ml, 再加 1 滴氯化亚锡甘油溶液进行显色, 绘制标准曲线。

表 5-3 磷的系列标准溶液 (NH_4F — HCl 法)

标准磷溶液 (ppmP)	吸取标准溶液 (ml)	加水*	钼酸铵试剂 (ml)	最后溶液中磷浓度 (ppmP)
0	2	6	2	0
0.5	2	6	2	0.1
1.0	2	6	2	0.2
2.0	2	6	2	0.4
3.0	2	6	2	0.6
4.0	2	6	2	0.8
5.0	2	6	2	1.0

* 包括 2ml 提取剂。

5-3.4.4 结果计算

$$\text{土壤速效磷 (ppmP)} = \text{溶液 ppmP} \times \frac{10}{2} \times \frac{7}{1} = \text{溶液 ppmP} \times 35$$

土壤速效磷	等 级
< 3	很 低
3—7	低
7—20	中 等
>20	高

5-3.4.5 注释

(注1) 氯化亚锡甘油溶液远比水溶液稳定, 可贮存半年以上。但每隔一、二月后, 仍应用标准磷溶液检查一下, 视其已否失效。

(注2) 吸取滤液时不能用嘴吸, 因 NH_4F 、 HF 对人体有害, 一般可用洗耳球装置, 在吸管上端鼓气后抽吸。

(注3) 加入钼酸铵试剂量要准确, 因为这里显色溶液的体积较小 (10ml), 钼酸铵试剂量的多少, 容易改变溶液的酸度, 影响显色。

(注4) 用 SnCl_2 还原剂的钼蓝法, 颜色不够稳定, 5—15分钟内颜色最为稳定, 比色应在此时间内进行。

(注5) 在显色过程中氟化物可能产生干扰影响, 可以加硼酸克服之, 但在大多数情况下 (除非少数酸性砂土) 并无此必要。

5-3.5 酸性土壤速效磷的测定方法二——0.05N HCl—0.025N H_2SO_4 法

5-3.5.1 原理 本法特别适用于固定磷较强的酸性土壤。土壤有机质含量较低, pH 小于 6.5, 阳离子交换量小于 10me/100g。本法不仅适用于酸性土壤速效磷的测定, 也能用以测定其他有效养分。

5-3.5.2 试剂

1. 提取剂 (0.05N HCl—0.025N H_2SO_4): 用吸管吸取 4ml 浓 HCl 和 0.7ml 浓 H_2SO_4 , 放入 1L 容量瓶中, 加水至刻度。

2. 抗坏血酸溶液: 溶解 176.0g 抗坏血酸于水中, 最后加水至 2L。贮于棕色瓶中, 最好保存在冰箱中。

3. 硫酸—钼酸铵溶液: 溶解 100g 钼酸铵 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 于 500ml 水中。再溶解 2.425g 酒石酸氧锑钾 $[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}]$ 于钼酸铵溶液中, 然后徐徐加入 1400 ml 浓 H_2SO_4 , 充分混匀, 冷却后加水至 2L, 贮于塑料瓶中, 放在暗处。

4. 工作溶液: 工作溶液需要每天制备, 即吸取 10ml 抗坏血酸溶液和 20ml 硫酸—钼酸铵溶液, 用提取剂稀释至 1L。工作溶液配好后放置 2 小时后再使用。

5. 磷标准溶液 (1000ppmP): 溶解 3.85g 磷酸二氢铵 $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4)$ 于 1L 提取剂中, 此溶液为 1000ppmP 标准磷溶液。将此标准磷溶液用提取剂稀释, 分别制成 1、2、5、10、15 和 20ppmP 的标准系列溶液。

5-3.5.3 操作步骤 称取土样 5g, 放入 50ml 三角瓶中, 加入 25ml 提取剂, 在振荡机上振荡 5 分钟, 过滤。

吸取滤液 1ml, 加入工作溶液 24ml, 摇匀, 放置半小时后用红色滤光片(注 1、2、3)在光电比色计上进行比色(用浸提剂空白调零)。读得吸收值 A, 从标准曲线上查得待测液中磷的浓度。标准曲线绘制分别吸取 1、2、5、10、15 和 20ppmP 的标准液 1ml, 分别加入 24ml 工作溶液, 摇匀, 放置半小时后进行比色, 绘制标准曲线, 最后溶液中磷的浓度分别为 0.04、0.08、0.2、0.4、0.6、0.8ppmP。

5-3.5.4 结果计算

$$\begin{aligned}\text{土壤有效磷 (ppmP)} &= \text{溶液 ppmP} \times \frac{25}{5} \times \frac{25}{1} \\ &= \text{溶液 ppmP} \times 125\end{aligned}$$

速效磷分级	磷含量 (ppm)
极 低	<5.5
低	5.6—16
中 等	17—34
高	35—56
极 高	>56

5-3.5.5 注释

(注 1) 钼锑抗法显色 20 分钟达到最高, 而且稳定在 24 小时内不变。

(注 2) 风干土样贮存数月不会影响速效磷的提取, 但时间放过了就有影响。含磷的提取溶液应在 24 小时内进行磷的测定, 不要放置过长。

(注 3) 测定时的波长在条件许可情况下, 最好选用 882nm。

5-3.6 同位素稀释法测定“A”值

5-3.6.1 原理 施用一定量用 ^{32}P 标志的过磷酸钙于土壤, 进行盆钵试验, 分析植物样品中的全磷含量和放射性强度, 即可求得植物从肥料吸收的磷占植物体中总磷量的百分数 (y), 则植物从土壤吸收的磷为 $100-y$ 。假定土壤中有有效磷含量为 A, 由肥料施入土中的有效磷量为 B, 那末,

$$y:100-y = B:A$$

$$A = B \frac{100-y}{y}$$

$$y = \frac{b}{a+b}$$

b = 植物从肥料吸收而来之磷, 从植物样品放射性强度测定求得。

a + b = 植物样品总磷含量, 从化学分析求得。

5-3.6.2 盆钵试验 将不同土壤, 风干、研碎使通过 2mm 孔径的筛子, 称 4kg 土壤与肥料充分混匀后放入 20 × 20cm 的盆钵中, 每个土样重复一次, 每次试验需有空白试验,

即没有施放射性肥料。

加入的肥料（以每亩斤数计算）包括 P_2O_5 10kg（过磷酸钙用 ^{32}P 标志，每公斤 P_2O_5 带有 0.05 毫居里的放射性）， N 20kg， K 10kg， Mg 3kg 及酒石酸铁（Ⅲ）0.5kg， $MnSO_4$ 0.5kg， $ZnSO_4$ 0.05kg 和 Na_2MoO_4 0.01kg。

以大麦为指示作物，每钵播种 15 粒，每钵加水至土壤田间持水量的 75%，称重，以后每天加水至固定重量。在温室中（保持温度在 20℃ 左右）培植，出苗后进行间苗，每钵保留 8 株苗。生长至齐穗时，从土表起刈割大麦地上部分，将整个地上部植株样品烘干称重，求得干物质重。

烘干样品粉碎使通过 40 号筛子，然后进行全磷含量和放射性的测定，植物样品全磷分析见第十一章。

5-3.6.3 放射性的测定

1. 植物样品放射性的测定：用钟罩型计数管测定放射性，按照计算管窗口直径大小，称一定重量的通过 40 号筛子的样品，用压力机压成直径 2.0cm、厚 0.5cm 的圆形小饼，即可进行放射性的测定。

2. 肥料放射性的测定：将空白试验（没有放射性）的植物样品，混以已知重量的 ^{32}P 标志的过磷酸钙（放射性过磷酸钙必须与植物样品充分混匀）同样压成圆形小饼，测定其放射性。因为肥料放射性磷量已知，则样品放射性与肥料放射性相比，就可求得样品中放射性磷量，亦即植物从肥料吸收的磷量。样品放射性和肥料放射性强度同时测定也校正了放射性磷的衰变损失。

从植物样品放射性强度的测定，即可求得从肥料吸收的磷占植物体总磷量的百分数（y），代入上述公式即可求出“A”值。

5-3.7 同位素方法测定“E”值

5-3.7.1 原理 加入的 ^{32}P 与土壤表面磷进行交换，同时被土壤有效磷所稀释，因此溶液中放射性比强降低。当溶液中的 ^{32}P 与土壤表面P达成平衡时，则

$$\frac{\text{固相表面 } ^{31}P}{\text{固相表面 } ^{32}P} = \frac{\text{溶液 } ^{31}P}{\text{溶液 } ^{32}P}$$

$$\text{固相表面 } ^{31}P = \text{溶液 } ^{31}P \times \frac{\text{固相表面 } ^{32}P}{\text{溶液 } ^{32}P}$$

用公式来表示，即

$$\text{“E”值} = P_e + P_s$$

$$P_e = P_s \times \frac{\text{固相表面 } ^{32}P}{\text{溶液 } ^{32}P}$$

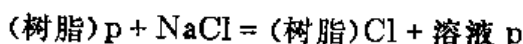
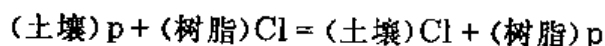
$$\begin{aligned}
 \text{"E" 值} &= P_s + P_s \times \frac{\text{固相表面 } ^{32}\text{P}}{\text{溶液 } ^{32}\text{P}} = P_s \left(1 + \frac{\text{固相表面 } ^{32}\text{P}}{\text{溶液 } ^{32}\text{P}} \right) \\
 &= P_s \left(\frac{\text{溶液 } ^{32}\text{P} + \text{固相表面 } ^{32}\text{P}}{\text{溶液 } ^{32}\text{P}} \right) \\
 &= P_s / \frac{\text{溶液 } ^{32}\text{P}}{\text{溶液 } ^{32}\text{P} + \text{固相表面 } ^{32}\text{P}} \\
 &= P_s / f_t
 \end{aligned}$$

上式中 P_e 为固相表面 ^{31}P , P_s 为溶液中 ^{31}P , 即可溶性磷, 可用比色测定, f_t 为残留在溶液中 ^{32}P 百分数, 根据原始溶液和平衡溶液放射性强度的测定, 即可求得。

5-3.7.2 操作步骤 称 1—5g 土样, 加 99ml 水或 0.001M 柠檬酸缓冲溶液, 然后加 1ml $1\mu\text{C}$ 的无载体 ^{32}P 溶液, 振荡 24 小时, 用离心机离心。吸取滤液 0.5ml, 在小铝碟上蒸干, 测定其放射性。同时吸取 0.5ml 原始溶液 (1ml $1\mu\text{C}$ ^{32}P 溶液 + 99ml 水或柠檬酸缓冲溶液) 蒸干, 测定其放射性。原始溶液放射性强度的测定, 不仅求得总放射性强度, 而且校正了放射性磷的衰变损失。

5-3.8 阴离子交换树脂法

5-3.8.1 原理 土壤悬浊液与树脂共同振荡, 溶液中磷不断为树脂所吸附, 促进固相磷的不断释放, 经一定时间后, 吸附在树脂上的磷, 用 NaCl 溶液置换而测定之。



土壤中磷绝大部分呈固相状态, 溶解于土壤溶液中的磷极少, 固相磷呈各种不同结合状态, 其中处于固相表面的磷, 与溶液中的磷进行交换, 建立一定的平衡。这种交换作用有快有慢, 快交换作用的磷为土壤速效态磷, 慢交换作用的磷, 称为迟效态磷, 因此可利用交换作用的速度将土壤磷进行分级。同时可以说明土壤磷的供应强度、容量、释放速率等因数。

5-3.8.2 试剂

1. 阴离子交换树脂, 强盐基型 (例如 Dowex-2) 颗粒大小 >30 目 <50 目, Cl 饱和。

2. 10% NaCl 溶液。

其他试剂 同 5-2.2.3 中 6.7。

5-3.8.3 操作步骤 称取 1g 土壤 (通过 100 目筛子) 和 1g 树脂于 250ml 三角瓶中, 加入 100ml 水, 连续振荡 16 小时, 从土壤中分离树脂, 通过一个细目筛 (80 目筛) 洗去土壤, 仅树脂保留在筛子上。用 10% NaCl 溶液 25ml 转移筛上树脂于 50ml 烧杯中, 将烧杯放在蒸气板上 45 分钟, 冷却后, 转移此溶液于 100ml 容量瓶中, 另外用 10% NaCl 溶

液淋洗树脂直至 100ml。

吸取 40ml 上述溶液于 50ml 容量瓶中，用钼锑抗法测定磷的浓度（同 5-2.2.4 操作步骤）。

5-3.8.4 结果计算〔同 5-3.3.5〕

5-4 土壤无机磷形态的分级测定

土壤中磷分为无机磷和有机磷两大类。无机磷中又可分磷酸钙、磷酸铝、磷酸铁和闭蓄态磷酸盐，即为氧化物包裹的磷酸铝和磷酸铁。这些磷酸盐在不同的土壤中存在的比例不同，石灰性土壤中以磷酸钙盐为主，而强酸性土壤中则以磷酸铁占优势。在系统分析中 NH_4F 和 NaOH 处理必须在 H_2SO_4 处理之前，因为硫酸不仅溶解磷酸钙，也溶解大量的磷酸铝和磷酸铁。

5-4.1 原 理

土壤无机形态测定方法的基本原理，是利用不同化学浸提剂的特性，将土壤中各种形态的无机磷酸盐加以逐级分离。土壤样品首先用 $1N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 浸提，提出的部分为水溶性磷，断键的和结合松弛的磷。除新施磷肥的土壤外，在一般自然土壤中，这部分磷量很少，通常不必测定这一级浸出液中的磷。第二级用 $0.5N \text{ NH}_4\text{F}$ 浸提，所浸提剂在 pH8.2 的条件下， F^- 和 Al^{3+} 形成络合物，而与 Fe^{3+} 的络合能力很弱，这样使 Al-P （铝结合的磷酸盐）基本上可以与 Fe-P （铁结合的磷酸盐）分离。第三级用 $0.1N \text{ NaOH}$ 浸提，由于 Fe-P 与 NaOH 的水解反应，使 Fe-P 中的磷酸根转化而释放。继而用 $0.3M$ 柠檬酸钠和连二亚硫酸钠溶液浸提 O-P （闭蓄态磷酸盐），这部分磷是被氧化铁胶膜所包蔽，利用连二亚硫酸钠强烈的还原作用，使包蔽的氧化铁还原成亚铁，继而被柠檬酸钠络合，使氧化亚铁包裹不断剥离，而浸提出全部闭蓄态磷。以上 Al-P 、 Fe-P 和 O-P 的浸提都是在碱性条件下进行的，基性的 Ca-P （钙结合的磷酸盐）几乎不被溶解。此后，土壤再用 $0.5N \text{ H}_2\text{SO}_4$ 浸提，在这一强酸性溶液中， Ca-P （包括氟磷灰石）绝大部分被浸提出来。

5-4.2 主要仪器

往复振荡机；电动离心机（100ml 离心管，6000 转/分）；电动搅拌机，恒温水浴；pH 计；分光光度计或比色计。

5-4.3 试 剂

1. $1N \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液：称取 NH_4Cl (CP) 53.3g 溶于约 800ml 水中，稀释至 1L。
2. $0.5N \text{ NH}_4\text{F}$ 溶液：称取 NH_4F (CP) 18.5g 溶于约 800ml 水中，稀释至 990ml。

用 $4N$ NH_4OH 调至 $pH8.2$ (用 pH 计测定), 再稀释至 $1L$ 。

3. $0.1N$ $NaOH$ 溶液: 称 $4.0g$ (CP) 溶于约 $800ml$ 水中, 冷却后稀释至 $1L$, 标定。

4. $0.301M$ 柠檬酸钠溶液: 称 $88.2g$ 柠檬酸钠 ($Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$, CP) 溶于约 $900ml$ 热水中, 冷却后稀释至 $1L$ 。

5. 连二亚硫酸钠 ($Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, 俗称保险粉) 极不稳定, 易氧化和分解, 受潮或露置空气中会失败, 注意防湿密封贮存于阴凉处。

6. $0.5N$ H_2SO_4 溶液: 加浓 H_2SO_4 $15ml$ 于约 $800ml$ 水中, 冷却后稀释至 $1L$, 标定。

7. $0.5N$ $NaOH$ 溶液: 称 $20g$ $NaOH$ (CP) 溶于约 $800ml$ 水中, 冷却后稀释至 $1L$, 标定。

8. 饱和 $NaCl$ 溶液: 称 $400g$ $NaCl$ (CP) 溶于 $1L$ 水中, 待溶解至饱和后过滤。

9. 三酸混合液: $H_2SO_4:HClO_4:HNO_3$ 以 $1:2:7$ 的体积比混合。

10. $0.8M$ H_3BO_3 溶液: 称 $49.0g$ H_3BO_3 (AR) 溶于约 $900ml$ 热水中, 冷却后稀释至 $1L$ 。

其余试剂同 5-2.2.2 试剂中 6、7、8。

5-4.4 操作步骤

(1) $Al-P$ 的测定: 称取通过 100 目的风干土样 $1.00 \times \times g$, 置于 $100ml$ 离心管中, 加入 $1.0N$ NH_4Cl 溶液 $50ml$, 在 $20-25^\circ C$ 下振荡 30 分钟, 离心 (约 3500 转/分, 8 分钟), 弃去上层清液 (必要时也可以测定)。再在 NH_4Cl 浸提过的土样中加入 $0.5N$ NH_4F ($pH8.2$) 溶液 $50ml$, 在 $20-25^\circ C$ 下振荡 1 小时, 取出离心 (约 3500 转/分, 8 分钟) 将上层清液倾入小塑料瓶中。吸取上述浸出液 $20ml$ 于 $50ml$ 容量瓶中, 加入 $0.8M$ H_3BO_3 溶液 $20ml$, 再加 2 滴 $2, 6$ -二硝基酚指示剂, 用稀 HCl 和稀 NH_4OH 溶液调节 pH 至待测液呈微黄, 用钼锑抗法测定 [同 5-2.2.4(2)], 同时作空白试验。

工作曲线的绘制: 由于加入 H_3BO_3 溶液可以完全消除浸出液中 F^- 的干扰, 因此在磷标准系列溶液中不必另加 NH_4F 和 H_3BO_3 溶液。工作曲线的绘制同 5-2.2.4(3)。

(2) $Fe-P$ 的测定: 浸提过 $Al-P$ 的土样用饱和 $NaCl$ 溶液洗两次 (每次 $25ml$, 离心后弃去), 然后加入 $0.1N$ $NaOH$ 溶液 $50ml$, 在 $20-25^\circ C$ 振荡 2 小时, 静置 16 小时, 再振荡 2 小时, 离心 (约 4500 转/分, 10 分钟)。倾出上层清液于三角瓶中, 并在浸出液中加入 $1.5ml$ 浓 H_2SO_4 (在结果计算时应考虑加入 H_2SO_4 的体积), 摇匀后放置过夜, 过滤, 以除去凝絮的有机质。吸取适量滤液 (注), 用钼锑抗比色法测定磷 [同 5-2.2.4(2)(3)]。

(3) $O-P$ 的测定: 浸提液 $Fe-P$ 的土样用饱和 $NaCl$ 溶液洗两次 (每次 $25ml$, 离心后弃去), 然后加 $0.3M$ 柠檬酸钠溶液 $40ml$, 充分搅拌碎土块, 再加 $1.0g$ 连二亚硫酸钠, 放入 $80-90^\circ C$ 水浴中, 待离心管内溶液温度和水浴温度平衡后, 用电动搅拌机搅拌 15 分钟, 再加入 $0.5N$ $NaOH$ 溶液 $10ml$ (连续搅拌 10 分钟), 冷却后离心 (约 4500 转/分, 10 分钟), 将上层清液倾入 $100ml$ 容量瓶中。土样用饱和 $NaCl$ 溶液洗两次 (每次 20

ml), 离心后上层清液一并倒入容量瓶中, 用水定容。吸取上述浸出液 10ml 于 50ml 三角瓶中, 加入三酸混合液 10ml, 瓶口放一小漏斗, 在电炉上消煮, 逐步升高温度, 待 HNO_3 和 HClO_4 全部分解, 有 H_2SO_4 回流时即可取下。冷却后成白色固体, 加入 50ml 水, 煮沸, 使全部溶解后, 用 0.1N H_2SO_4 溶液洗入 100ml 容量瓶中, 定容。吸取 30ml 溶液于 50ml 容量瓶中, 用钼锑抗比色法测定磷〔同 5-2.2.4 (2)(3)〕, 同时做空白试验。

(4) Ca-P 的测定: 浸提过 O-P 的土样加入 0.5N H_2SO_4 溶液 50ml, 在 20—25℃ 振荡 1 小时, 离心, 倾出上层清液于三角瓶中。吸取适量浸出液于 50ml 容量瓶中(注), 用钼锑抗比色法测定磷〔同 5-2.2.4 (2)(3)〕。

5-4.5 结果计算 (同 5-3.3.5)

5-4.6 注 释

(注) 根据经验, 一般自然土壤在各级磷比色时, 浸出液的吸取量 (ml) 大致如下 (供参考):

	Al-P	Fe-P	O-P	Ca-P
酸性土壤	20	5—10	30	10—20
中性土壤	20	5	30	10—15
石灰性土壤	20	30	30	1—5

5-5 土壤有机磷的分离测定

土壤有机磷的测定主要有两类方法。第一类用酸和碱多次浸提; 第二类是灼烧后再用酸浸提。前者手续烦琐, 后者较为简便。在例行分析中以灼烧法使用较为普遍。

5-5.1 原 理

土壤经 550℃ 灼烧, 使有机磷化合物转化为无机态磷, 然后与未经灼烧的同一土样, 分别用 0.2N H_2SO_4 浸提后测定磷量, 所得结果的差值即为有机磷。

5-5.2 主要仪器

高温电炉, 电烘箱, 分光光度计或比色计。

5-5.3 试 剂

0.2N H_2SO_4 溶液: 取浓 H_2SO_4 (A.R) 6ml 溶解于 1000ml 水中, 标定。

5-5.4 操作步骤

称取通过 60 目的风干土壤样品 $1.0 \times \times \text{g}$ 置于 15ml 瓷坩埚中, 在 550℃ 高温电炉内灼烧 1 小时, 取出冷却, 用 100ml 0.20N H_2SO_4 溶液将土样洗入 200ml 容量瓶中。另外

称取 $1.0 \times \times g$ 同一样品于另一个 200ml 容量瓶中, 加入 100ml 0.2N H_2SO_4 溶液。

两瓶的溶液摇匀后, 分别将瓶塞松放在瓶口上, 一起放入 $40^\circ C$ 烘箱内保温 1 小时。取出, 冷却至室温, 加水定容, 过滤。

吸取两瓶的滤液各 10.00ml (含 5--25 $\mu g P$) 分别放入 50ml 容量瓶中, 用水稀释至约 30ml, 用钼锑抗比色法测定磷 (同 5-2.2.4)。

5-5.5 结果计算 (同5-3.3.5)

分别算出灼烧与未灼烧土壤的含磷量, 然后经灼烧的结果减去未灼烧的结果, 其差值即为有机磷含量。

参 考 文 献

[1] 鲁道夫·博克著, 谢长生等译 分析化学分解方法手册, 贵州人民出版社, 1981年p.112。

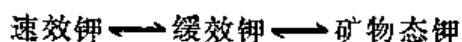
第六章 土壤中钾的测定

6-1 概 述

土壤中全钾的含量(K_2O)一般在2%左右,高的可达3—4%,低的可低至0.1—0.4%。在不同地区、不同土壤类型和气候条件下,全钾量相差很大,如华北平原除盐渍化土外,全钾(K_2O)约在2.2—2.6%,西北黄土性土壤为1.8—2.2%。到了淮河以南,土壤中钾的含量变化十分悬殊,如安徽南部山地 K_2O 含量在1.2—4.0%,广西为0.6—3.0%,广东南部海南岛为0.1—3.9%。由此可以看出华北、西北地区钾的含量变幅较小,而淮河长江以南则较大,这是因为华北、西北地区成土母质均一和气候干旱,而淮河长江以南成土母质不均一以及气候多雨有关。

此外土壤全钾量与粘土矿物类型有密切关系,一般来说2:1型粘土矿物较1:1型粘土矿物为高,特别是伊利石(一系列水化云母)高的土壤钾的含量较高。

土壤中钾主要成无机形态存在,按其对作物有效程度划分为速效钾(包括水溶性钾、交换性钾),缓效钾和矿物态钾三种。它们之间存在着动态平衡,调节着钾对植物的供应。



土壤中钾主要成矿物的结合形态,速效性钾(包括水溶性钾和交换性钾)只占全钾的1%左右。交换性钾含量从<100ppm到几百ppm,而水溶性钾只有几个ppm。通常交换性钾包括水溶性钾在内,这部分钾能很快地被植物吸收利用,故称为速效钾。缓效钾或称非交换性钾,主要是次生矿物如伊利石、蛭石、绿泥石等所固定的钾。我国土壤缓效钾的含量,一般在40ppm—1400ppm,它占全钾的1—10%。非交换性钾和交换性钾之间存在着动态平衡,是土壤速效钾的主要储备仓库,是土壤供钾潜力的指标。

矿物态钾即原生矿物如钾长石($KAlSi_3O_8$),白云石($H_2KAl_3(SiO_4)_3$)黑云母等的风化难易不同。它占全钾量的90—98%。土壤中全钾量与氮、磷相比要高得多,但不等于说土壤已经有了足够的钾素供应植物需要了,这是因为土壤中钾矿物绝大多数是呈难溶性状态存在,所以贮量虽很高,而植物仍可能缺乏钾素。土壤钾素肥力的供应能力主要决定于速效钾和缓效钾。土壤全钾的分析在肥力上意义并不大,但是土壤粘粒部分钾的分析,可以帮助鉴定土壤粘土矿物的类型。

6-2 土壤全钾的测定

6-2.1 土壤样品的分解和溶液中钾的测定

土壤中全钾的测定在操作上分为两步：一是样品的分解，二是溶液中钾的测定。土壤全钾样品的分解，大体上可分为碱熔和酸溶两大类。较早采用的是 J. Lawrence Smith 提出的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{CaCO}_3$ 碱熔法，因所用的熔剂纯度要求较高，样品用量大， KCl 易挥发损失，结果偏低，同时对坩埚的腐蚀性大，而且手续比较繁琐，目前已很少使用。 $\text{HF}-\text{HClO}_4$ 法需用昂贵的铂坩埚，同时要求有良好的通风设备，即使这样，通风设备的腐蚀以及空气污染较严重，此法不易被人们所接受。但目前已经可用密闭的聚四氟乙烯塑料坩埚代替，所制备的待测液也可同时测定多种元素，而且溶液中杂质较少，有利于各种元素的分析。而近年来已逐渐被 NaOH 熔融法所代替。采用 NaOH 熔融法不仅操作方便，分解也较为完全，而且可用银坩埚（或镍坩埚）代替铂坩埚，这是适用于一般实验室的较好方法。同时所制备的同一待测液可以测定全磷和全钾。

溶液中钾的测定，一般可采用火焰光度法、亚硝酸钴钠法、四苯硼钠法和钾电极法。自从火焰光度计被普遍应用以来，钾和钠的测定主要用火焰光度法。因为钾和钠的化合物溶解度都很大，用一般的重量法和容量法都不大理想。钾电极法用于土壤中钾的测定，由于各种干扰因素的影响还没有研究清楚，因此它在土壤中钾的测定受到限制，目前化学方法中四苯硼钠法是比较好的方法。

6-2.2 土壤中全钾的测定方法—— NaOH 熔融，火焰光度法

6-2.2.1 原理 用 NaOH 熔融土壤与 Na_2CO_3 熔融土壤原理是一样的，即增加盐基成分，促进硅酸盐的分解，以利于各种元素的溶解。 NaOH 熔点 (321°C) 比 Na_2CO_3 (853°C) 低，可以在比较低的温度下分解土样，缩短熔化所需要的时间^[1]。样品经碱熔后，使难溶的硅酸盐分解成可溶性化合物，用酸溶解后可不经脱硅和去铁、铝等手续，稀释后即可直接用火焰光度法测定。

待测溶液用压缩空气使溶液喷成雾状，与汽油或其他可燃气体混合燃烧。溶液中钾离子则发射特定波长的光，用滤光片分离选择后，由光电池将火焰发出的光能变成光电流，再由检流计量出电流的强度。若激发条件保持一定时则光电流的强度与溶液中的含钾量成正相关，再从同样条件下测定的标准液所作的曲线上，查出相对应的浓度而计算出未知溶液含钾量（有关仪器构造原理详见 19-1，仪器使用方法详见仪器说明书）。

6-2.2.2 主要仪器 茂福电炉；银或镍坩埚或铁坩埚。

火焰光度计或原子吸收分光光度计。

6-2.2.3 试剂

1. 固体 NaOH （一级或二级），如果只有三级试剂应预先检查其含钾多寡才决定选用。

2. 95%酒精 (三级)。

3. 9N H_2SO_4 : 取浓 H_2SO_4 (二级) 1 体积缓缓注入 3 体积水中混合。

4. 1:1 HCl (三级)。

5. 0.4N H_2SO_4 。

6. K标准溶液: 准确称取 KCl (二级, 110℃烘 2 小时) 0.1907g 溶解于水中, 在容量瓶中定容至 1L, 即为 100ppmK 标准液, 贮于塑料瓶中。

吸取 100ppmK 标准溶液 2、5、10、20、40、60ml, 分别放入 100ml 容量瓶中, 加入与待测液中等量试剂成分, 使标准溶液中离子成分与待测液相近 (在配制标准系列溶液时应各加 0.4gNaOH 和 9N H_2SO_4 1ml), 用水定容至 100ml。此系列溶液分别为 2、5、10、20、40、60ppmK 标准溶液。

6-2.2.4 操作步骤

(1) 待测液制备: 称取烘干土样 (100目) 约 $0.25 \times \times g$ 于银 (或镍) 坩埚底部, 用 95%酒精稍湿润样品, 然后加固体 NaOH 2.0g (注 1), 平铺于土样的表面, 暂放在大于干燥器中, 以防吸湿。

将坩埚加盖留一小缝放在高温电炉内, 先以低温加热然后逐渐升高温度至 450℃ (这样可以避免坩埚内 NaOH 和样品溢出), 保持此温度 15 分钟, 熔融完毕 (注 2)。如在普通电炉上加热时则待熔融物全部熔成流体时, 摇动坩埚然后开始计算时间, 15 分钟后熔融物呈均匀流体时, 即可停止加热, 转动坩埚, 使熔融物均匀地附在坩埚壁上。

将坩埚冷却后, 加入 10ml 水, 加热至 80℃左右 (注 3), 待熔块溶解后, 再煮 5 分钟, 转入 50ml 容量瓶中, 然后用少量 0.4N H_2SO_4 溶液清洗数次, 一起倒入容量瓶内, 使总体积至约 40ml, 再加 1:1 HCl 5 滴和 9N H_2SO_4 5ml (注 4), 用水定容, 过滤。此待测液可供磷和钾的测定用。

(2) 测定: 吸取待测液 5.00 或 10.00 ml 于 50ml 容量瓶中 (K 的浓度控制在 10—30ppm), 用水定容, 直接在火焰光度计上测定, 记录检流计的读数, 然后从工作曲线上查得待测液的 K 浓度 (ppm)。

(3) 标准曲线的绘制: 将 6-2.2.2 中 6 配制的钾标准系列溶液, 以浓度最大的一个定到火焰光度计上检流计的满度 (100), 然后从稀到浓依序进行测定, 记录检流计的读数。以检流计读数为纵坐标, ppmK 为横坐标, 绘制标准曲线图 (图 6—1)。

6-2.2.5 结果计算

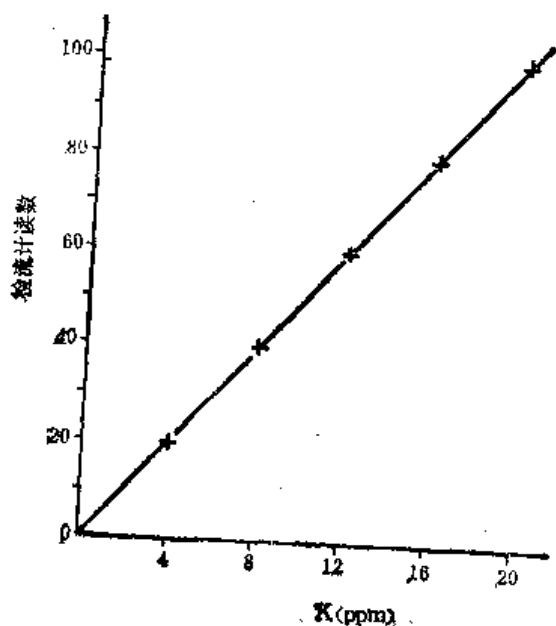


图 6—1 火焰光度法测定钾的标准曲线图

$$\text{全 K, \%} = \frac{\text{ppmK} \times \text{测读液的定容体积} \times \text{分取倍数}}{W \times 10^6} \times 100\%$$

式中, ppmK——从标准曲线上查得待测液中 K 的 ppm 数;

分取倍数——待测液体积/吸取待测液体积 = 50/5,

W——烘干样品重 (g);

10^6 ——将 μg 换算成 g 的除数。

样品含钾量低于 1% 时, 两次平行测定结果允许差为 0.05%。

6-2.2.6 注释

(注 1) 土壤和 NaOH 的比例为 1:8, 当土样用量增加时, NaOH 用量也需相应增加。

(注 2) 熔块冷却后应凝结成淡蓝色或蓝绿色, 如熔块呈棕黑色则表示还没有熔好, 必须再熔一次。

(注 3) 如在熔块还未完全冷却时加水, 可不必再在电炉上加热至 80°C, 放置过夜自会溶解。

(注 4) 加入 H_2SO_4 的量视 NaOH 用量多少而定, 目的是中和多余的 NaOH, 使溶液呈酸性 (酸的浓度约达 0.3N) 而硅得以沉淀下来。

6-3 土壤中速效钾和缓效钾的测定

6-3.1 概 述

土壤速效钾以交换性钾为主, 占 95% 以上, 水溶性钾仅占极小部分。测定土壤交换性钾常用的浸提剂有 1N NH_4OAc , 10% NaCl, 1N Na_2SO_4 等。通常认为用 1N NH_4OAc 作为土壤交换性钾的标准浸提剂, 它可将土壤交换性钾和粘土矿物固定的钾截然分开。我们知道土壤不同形态钾之间存在一种动态平衡, 用不同阳离子来提取土壤中交换性钾时, 由于它们对这种平衡的影响不一样, 提取出来的钾量相差很大。下面是 H^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 三种不同阳离子对交换性钾的提取能力 (表 6—1)。

表 6—1 不同阳离子浸提交换性钾量

土 壤	连续淋 洗次数	不同阳离子浸提的钾(K)量(ppm)			土 壤	连续淋 洗次数	不同阳离子浸提的钾(K)量(ppm)		
		HOAc	NaOAc	NH_4OAc			HOAc	NaOAc	NH_4OAc
A	1	27	33	26.5	C	1	65.5	112.5	90
	2	8	9	1		2	29.5	36.5	2.5
	3	3	6	0.5		3	15	21	0.5
	4	1.5	3.5	0.5		4	9	12.5	0.5
	5	0.5	2.5	0		5	6	9.5	0
	合 计	40	54	28.5		合 计	125	202	93.5
B	1	37	40.5	37.5	D	1	21	24	24.5
	2	4.5	9	1		2	3	4.5	0.5
	3	1.5	3.5	0.5		3	1.5	2	0.5
	4	1	4	0.5		4	0.5	1.5	0.5
	5	0.5	2.5	0.5		5	0.5	1	0
	合 计	44.5	59.5	40		合 计	26.5	33	26

从6—1表中可以看出,土壤中交换性钾提出的量决定于浸提液阳离子的种类。不论从一次浸提出来的钾量或是五次淋洗出来的总钾量均以 Na^+ 为最高。这是因为 Na^+ 离子不仅置换交换性钾,而且将一部分晶格间钾也置换下来了。从一次浸提的钾量来看, NH_4^+ 大于 H^+ ,而从五次淋洗的总量来看,则 H^+ 大于 NH_4^+ 。这里很明显地看出,因 NH_4^+ 所浸提的交换钾量,不因淋洗次数的增加而增加。也就是说, NH_4^+ 浸提出来的钾可以把交换性的钾和粘土矿物固定的钾(非交换钾)截然分开。其它离子,如 Na^+ 、 H^+ 则不能。它们在浸提过程中也能把一部分非交换性钾逐渐浸提出来,而且浸提时间越长或浸提次数越多,浸出的非交换性钾也越多。为此,土壤中交换性钾常采用 $1\text{N}\text{NH}_4\text{OAc}$ 溶液作为浸提剂。此外,用 NH_4OAc 浸提的土壤交换性钾的结果,重现性比其他盐类好。同时和作物吸收量相关性也较好。 NH_4OAc 浸提土壤交换性钾最有利于采用火焰光度计来测定钾的含量。土壤浸出液可不用除去 NH_4^+ 直接应用火焰光度计来测定,手续简单,且结果较好,而其他化学方法 NH_4^+ 的干扰很大。

NH_4OAc 方法测土壤速效钾的水土比例一般以10:1为普遍,故现在采用10:1水土比例,振荡30分钟,由于离子间的交换作用关系,故固定水土比例和振荡一定时间是必要的。如有振荡机的设备最理想,否则可用手摇每隔5分钟振荡一次,每次30下,共六次。

植物从土壤溶液中吸收所需的养分,一般来说水溶性钾依赖于交换性钾,因此常常用交换性来衡量土壤钾的供应状况。在盆栽耗竭试验中^[2]观察到由于作物吸收而出现土壤交换性钾的“最低值”以后不再下降。从吸收前后的差值可以计算出土壤交换性钾可利用值的百分率(即有效度),水稻平均为72.8%($n=10$),黑麦草平均为77%($n=10$)。以上事实也说明了不是所有的交换性钾对作物的有效性是一样的,只有56—90%的交换性钾与溶液中钾建立较为密切的联系。不同土壤不一样,可能与粘粒含量和粘土矿物类型有关。Schachtschabel and Heinemann (1974)^[3],认为速测法用 $0.025\text{N}\text{CaCl}_2$ 法所提取的钾占交换性钾的40—80%(因粘土类型和数量而不同),此法测得的值与土壤溶液中的钾和作物反应有很好的相关性,看来是有道理的,这个方法应该是一个比较理想的速效钾的测定方法。

除土壤速效性钾外,还有非交换性的缓效性钾。这部分钾不能被 NH_4OAc 交换出来,但当土壤交换性钾由于作物吸收及淋洗而减低时,这种非交换性的缓效钾逐渐释放出来,特别是那些含粘土矿物较多的土壤,非交换性缓效钾对土壤钾的供应起了重要作用。在这种情况下,仅用交换性钾含量作为土壤钾素肥力的指标是不够全面的,还应考虑非交换性缓效钾的含量。

关于缓效钾的测定,一般采用稀酸进行浸提,有用 $0.5\text{N}\text{HCl}$, $1\text{N}\text{HCl}$, $6\text{N}\text{H}_2\text{SO}_4$ 或 $1\text{N}\text{HNO}_3$ 使之溶解再进一步测定钾的含量。其中以 $1\text{N}\text{HNO}_3$ 提取最为普遍。此酸提取的钾减去交换性钾即为土壤缓效性钾。许多试验结果证明,缓效钾(即非交换性钾)是水稻、大麦钾素的主要给源。很显然,对禾本科作物稻麦来说,单凭交换性钾的指标来衡

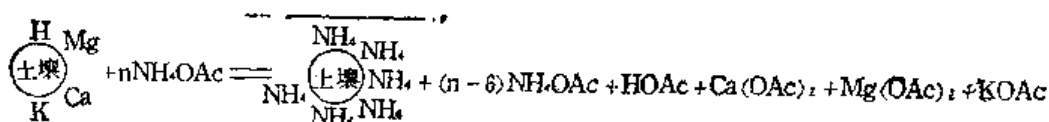
量土壤供钾状况是不够的。根据禾本科作物（稻、麦）的吸钾特点，有人^[4、5]提出了用冷的 $2N\text{HNO}_3$ 溶液提取法作为测定水稻土有效钾的快速而简便的方法。本研究证明水稻土有效钾量小于 $10-12\text{mgK}/100\text{g}$ 土为缺钾土壤。

浸出液中钾的测定方法有多种，应用仪器测量的有火焰光度法和钾电极法。火焰光度法具有快速而准确的优点，且又不受铵的干扰。

在无火焰光度计设备时可试用 $1N\text{NaNO}_3$ 浸提—四苯硼钠比浊法^[6]，但此法由于浸提的液土比较小，浸提时间又短，所得结果比 NH_4OAc 浸提法的结果较低，且比浊法的精度较差，故一般很少采用。

6-3.2 土壤速效钾的测定—— NH_4OAc 浸提，火焰光度法

6-3.2.1 原理 以 NH_4OAc 作为浸提剂与土壤胶体上阳离子起交换作用如下：



NH_4OAc 浸出液常用火焰光度计直接测定。为了抵消 NH_4OAc 的干扰影响，标准钾溶液也需要用 $1N\text{NH}_4\text{OAc}$ 配制。火焰光度法的基本原理参考 19.1.1。

6-3.2.2 主要仪器 火焰光度计；往返式振荡机。

6-3.2.3 试剂

1. $1N$ 中性醋酸铵溶液：称取化学纯 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 77.09g 加水稀释，定容至近 1L。用 HOAc 或 NaOH 调至 $\text{pH}7.0$ ，然后稀释至 1L。具体方法如下：取出 50ml $1N\text{NH}_4\text{OAc}$ 溶液，用溴百里酚蓝作指示剂，以 1:1 NH_4OH 或稀 HOAc 调至绿色即为 $\text{pH}7.0$ （也可以在酸度计上调节）。根据 50ml 所用 NH_4OH 或 HOAc 的毫升数，算出所配溶液大概需要量，最后调至 $\text{pH}7.0$ 。

2. 钾的标准溶液的配制：称取 KCl （二级， 110°C 烘干 2 小时）0.1907g 溶于 $1N\text{NH}_4\text{OAc}$ 溶液中，并把定容至 1L，即为含 100ppmK 的 NH_4OAc 溶液。同时分别吸取此 100ppmK 标准液 0、2.5、5.0、10.0、15.0、20.0、40.0ml 放入 100ml 容量瓶中，用 $1N\text{NH}_4\text{OAc}$ 溶液定容，即得 0、2.5、5、10、15、20、40ppmK 标准系列溶液（注）。

6-3.2.4 操作步骤 称取通过 1mm 筛孔的风干土 5.00g 于 100ml 三角瓶或大试管中，加入 $1N$ 中性 NH_4OAc 溶液 50ml，塞紧橡皮塞，振荡 30 分钟，用干的普通定性滤纸过滤。

滤液盛于小三角瓶中，同钾标准系列溶液一起在火焰光度计上测定。记录其检流计上的读数，然后从标准曲线上求得其浓度。

标准曲线的绘制：将 6-3.2.1.3 中配制的钾标准系列溶液，以浓度最大的一个定到火焰光度计上检流计为满度（100），然后从稀到浓依序进行测定，记录检流计的读数。以检

流计读数为纵坐标, 钾的浓度 (ppm) 为横坐标, 绘制标准曲线。

6-3.2.5 结果计算

$$\text{土壤速效钾 (ppmK)} = \text{待测液 (ppmK)} \times \frac{V}{W}$$

式中: V ——加水浸提剂 ml 数

W ——样品烘干重 (g)

土壤速效钾的供应指标 (1N NH_4OAc 浸提)

土壤速效Kppm	<30	30—60	60—100	100—160	>160
等 级	极低	低	中	高	极高

(此表引自中国科学院南京土壤研究所的土壤理化分析一书。)

6-3.2.6 注释

(注) 含 NH_4OAc 的 K 标准溶液配制后不能放置过久, 以免长霉, 影响测定结果。

6-3.3 土壤缓效钾的测定——1N 热 HNO_3 浸提, 火焰光度法

6-3.3.1 原理 用 1N 热 HNO_3 浸提的钾多为黑云母, 伊利石, 含水云母分解的中间体以及粘土矿物晶格所固定的钾离子, 这种钾与禾谷类作物吸收量有显著相关性。

从 1N HNO_3 浸提的钾量减去土壤速效性钾, 即为土壤缓效性钾。

6-3.3.2 主要仪器 弯颈小漏斗; 调压变压器; 电炉; 火焰光度计。

6-3.3.3 试剂

1. 1N HNO_3 浸提剂: 取浓硝酸 (三级, 比重 1.42) 62.5ml, 用水稀释至 1L (注 1)。

2. 0.1N HNO_3 溶液。

3. K 标准溶液 (参 6-2.2.3 中 6): 将 100ppmK 标准溶液, 配制成 5、10、20、30、50 ppmK 系列标准溶液。其中标准系列溶液亦应含有待测液相同量的 HNO_3 (即含有 0.33N HNO_3), 以抵消待测液中硝酸的影响。

6-3.3.4 操作步骤 称取通过 1mm 筛孔的风干土样 2.5g (精确至 0.01g) 于 100ml 三角瓶或大的硬质试管中, 加入 1N HNO_3 25ml, 在瓶口加一弯颈小漏斗, 将 8—10 个大试管于铁丝笼中, 放入油浴锅内加热煮沸 10 分钟 (从沸腾开始准确记时) 取下 (注 2), 稍冷, 趁热过滤于 100ml 容量瓶中, 用 0.1N HNO_3 溶液洗涤土壤和试管 4 次, 每次用 15 ml, 冷却后定容。在火焰光度计上直接测定。

标准曲线绘制参 6-3.2.1.4。

6-3.3.5 结果计算

$$\text{土壤酸溶性钾 (ppmK)} = \text{待测液 ppmK} \times \frac{V}{W}$$

式中: V ——加入浸提剂毫升数;

W ——样品风干土重 (g);

土壤缓效性 K = 酸溶性 K - 速效性 K

1N HNO₃ 酸溶性钾两次平行测定结果允许差为 2—5ppmK。

土壤缓效钾的分级指标

1 N HNO ₃ 浸提的缓效 K (ppm)	< 300	300—600	> 600
等 级	低	中	高

6-3.3.6 注释

(注 1) 市场供应的浓硝酸的浓度有时不足 16N, 为了配制成准确的 1N HNO₃ 溶液, 宜先配成稍大于 1N HNO₃ 溶液, 取少量此溶液, 进行标定, 最后计算稀释成准确的 1N HNO₃ 溶液。

(注 2) 煮沸时间要严格掌握, 煮沸 10 分钟是从开始沸腾起计时间。碳酸盐土壤煮沸时有大量的 CO₂ 气泡产生, 不要误认为沸腾。

6-4 土壤供钾特性的测定——电超滤法^[7, 8]

(Electroultra filtration, 简称 EUF)

6-4.1 概 述

电超滤法 (EUF) 是一种新发展的测定土壤有效养分的方法, 在一次测定过程中, 能同时测得土壤钾素等养分的溶液浓度、数量、缓冲容量和固定能力。因为植物主要从土壤溶液中吸取养分, 所以了解土壤溶液中养分浓度的高低及其缓冲容量是至关重要的。

为了了解电超滤中发生的过程, 这里首先叙述几个实际上久已了解的过程。

构成电超滤法的几个程序: 渗析、超滤和电渗析。一百年前, 渗析已应用于胶体离子的分离 (例如粘土矿物)。这个方面是根据通过半透膜沿着浓度梯度扩散的基本原理, 渗析过程很缓慢, 但通过增加膜的表面、浓度梯度和温度能够加速渗析的过程。

从土壤中分离植物营养元素的第二个方法是根据超过滤的原理。这个过滤过程, 土壤胶体是通过过滤而收集在滤纸上, 而吸附的离子淋洗法而去除。这个方法也很费时, 因为随着土壤分散度的增加而过滤速度大大减慢。

1903 年 Morse 和 Pierce 发明了电渗析方法后, 离子扩散作用通过两个膜而大大加速了。这个方法也能应用于土壤测定 (Konig 等, 1913; Braedfield 等, 1928)。许多分析结果表明不同土壤释放的离子量很不同。用合成人造沸石和长石粉末研究说明, 用电渗析法检测出的主要是交换性离子。长石粉末释放很少量的阳离子, 证实交换性阳离子能得出定量的数据。但渗析的时间总计近 20—50 小时。电渗析法除了时间过长外, 其主要缺点是在提取过程中 pH 值的下降。Bechold (1925) 指出, 将超过滤与电渗析结合起来, 能克服 pH 下降的不良影响, 他称这新的方法为电超滤法 (EUF 法)。电超滤与电渗析基本不同之处, 在电超滤中, 电渗析第二产物 (氢氧化物和酸) 是通过抽吸而去除, 因而不能

进入中室, 以致 pH 值的变化减到最低值。

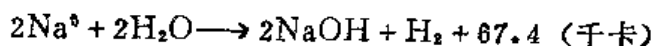
Bechold 和 Konig 用的电超滤装置, 在三、四十年代 Kottgen 加以改进, 应用于土壤测定。最近, Grinme 使用恒定电压电超滤法研究营养元素解析的动力学。

土壤溶液中营养元素移动(扩散和质流)至根表的重要意义被认识以后, 大家就探索在例行分析中能测定土壤溶液中营养元素的浓度和它的缓冲能力的方法, 进一步发展了在提取过程中改变电压和温度的电超滤(EUF)法, 是符合这个目的的。

6-4.2 电超滤法(EUF)

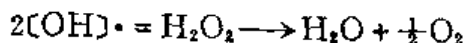
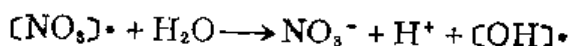
6-4.2.1 原理 电超滤法是在可变电场下, 阳离子为阴极所吸引而阴离子为阳极所吸引。由于溶解和吸附的离子不能达到平衡, 使吸附的离子不断释放入溶液中。阳离子的解吸速度和磷酸盐、碳酸盐等的溶解速度与所加电压成正比与土壤对离子的结合力呈反比。

当一电势加于土壤悬浮液时, 在阴极产生如下反应: $2\text{Na}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Na}^0$



K、Ca、Mg 等亦可能产生相似的反应。

在阳极产生的反应: $\text{NO}_3^- - \text{e}^- = [\text{NO}_3]^\cdot$



电压变化 0—5 分钟 电压 50V 20℃

5—30 分钟 电压 200V 20℃

30—35 分钟 电压 400V 20℃或 80℃

每隔 5 分钟取样一次, 分别测定阴极室提取液中的钾。在火焰光度计上进行测定, 便可制得如图 6—2 所示的 EUF-K 解吸曲线。

0—10 分钟解吸的钾量表示强度因素

0—35 分钟解吸的钾量表示数量因素

5—10 分钟内解吸的钾量, 即曲线(图 6—2)上的线段 AB。

30—35 分钟内解吸的钾量, 即曲线(图 6—2)上的线段 CD。表示缓冲容量, 当 CD 越大, 则整个生长季节土壤溶液中钾的浓度也高。

AB/CD 比值越小, 说明固钾能力愈强。

$\Delta K / \Delta t$ 解吸钾量的单位以 $\text{mgK} / 100\text{g} \pm / 5\text{min}$ 表示。

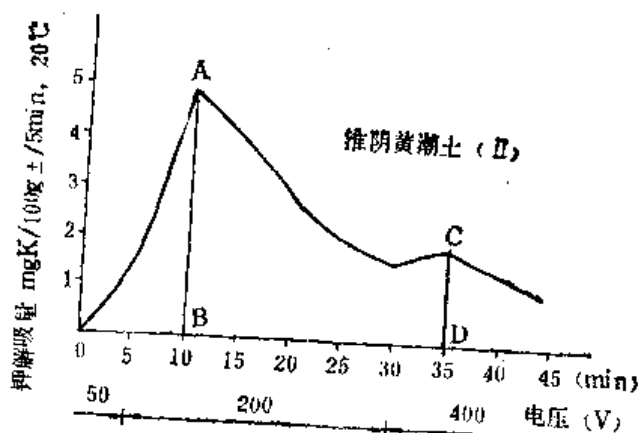


图 6—2 EUF-K 解吸曲线图

6-4.2.2 主要仪器 电超滤仪；火焰光度计。

6-4.2.3 试剂 钾的标准水溶液系列 (0、2、4、6、8、10ppmK)。

6-4.2.4 操作步骤 (并介绍电超滤仪) 电超滤仪器是由三室构成, 中室盛土壤悬浮液 (土:水 = 1:10) 内有一个搅拌器和一个进水管。中室的每边用一张微孔滤纸附在铂电极上, 把中室和两边室隔开, 两边室则联接真空装置 (图 6—3 电超滤装置示意图)。所以阴极上聚积的氢氧化物 [NaOH、KOH、Ca(OH)₂、NH₄OH等] 和阳极上积聚的酸 (HNO₃、H₂SO₄等) 不断由水流洗至集收槽中。每隔 5 分钟或一定时间, 收集滤液一次并进行钾的测定。与电渗析法不同在于用 EUF 法提取时, 土壤悬浮液中的 pH 值能保持稳定, 这是很重要的, 因为 pH 值对解吸和溶解速度起着决定性的影响。

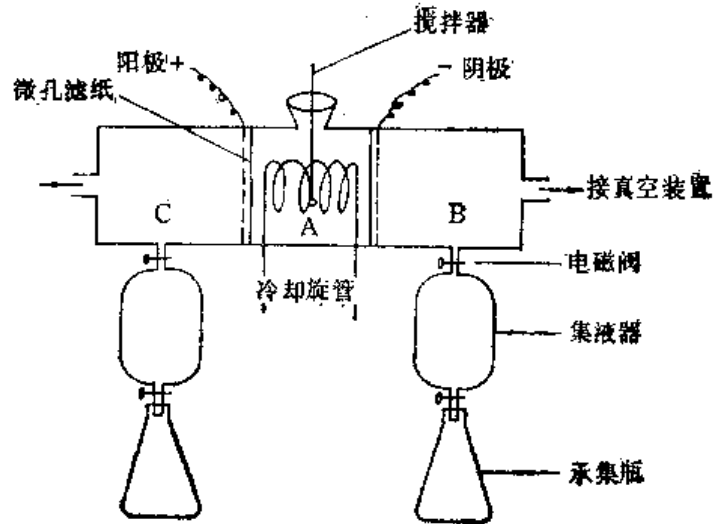


图 6—3 电超滤装置示意图

为了实际应用, 提取 35 分钟就够了 (7 次, 每次 5 分钟)。经过详细研究, 并与常规测定法进行比较, 电压规定如下: 0—5 分钟, 50V (11.1V/cm); 5—30 分钟, 200V (44.4V/cm); 30—35 分钟, 400V (88.8V/cm)。每隔 5 分钟取样, 在火焰光度计上进行测定。

6-4.2.5 结果计算

$$\text{EUF 解吸 K 量 (mgK/100g 土/5min)} = \text{提取液中 Kppm} \times \frac{\text{提取液体积}}{\text{土重} \times 10}$$

结果表明, 每隔 5 分钟 EUF 解吸钾量对时间 (提取的持续时间) 作图, 以解吸 K 量 (mgK/100g 土/5min) 为纵座标, 解吸持续时间和所用的电压则表示在横座标上 (图 6—3)。

主要参考文献

- [1] [德] 鲁道夫·博克著, 谢长生等译, 《分析化学分解方法手册》贵州人民出版社, 1981p. 104—110。
- [2] 鲍士旦, 1984, 江苏土壤钾素形态与钾肥合理施用, “江苏省土壤学会 1984 年学术年会交流资料” 南京农学院土化系编。
- [3] H. Grimme and K. Nemeth, 1978, “The Evaluation of Soil K Status by means of Soil testing” potassium Research Review Trends, proceeding of the 11th Congress of the International potash Institute, 99—108.

-
- [4] 鲍士旦、史瑞和, 1982, 土壤钾素供应状况的研究 I, 南京农学院学报 (1) 59—66。
 - [5] 鲍士旦、史瑞和, 1984, 土壤钾素供应状况的研究 II, 南京农学院学报 (4) 70—78。
 - [6] 李西开、张淑民、周斐德, 1982, の苯酚钠比浊法测定土壤速效钾。土壤通报 (5) 39—42。
 - [7] Nemeth. K., 1979, the availability of Nutrients in the Soil as determined by Electro-ultra-filtration (EUF). Adv. Agron. 31 : 155—188.
 - [8] Wanasuria, S and De Datta, S. S. and Mengel, 1981, Rice yield in Relation to Electro-ultrafiltration. Extractable Soil potassium. plant and Soil 59 : 23—31.

第七章 土壤阳离子交换性能的分析

7-1 概 述

土壤中阳离子交换作用一个世纪以前已为土壤科学家所认识。当土壤用一种盐溶液(例如醋酸铵)淋洗时,土壤具有吸附溶液中阳离子的能力,同时释放出等量的其它阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等。它们称为交换性阳离子。在交换中还可能有少量的金属微量元素和铁铝。 Fe^{3+} (Fe^{2+})一般不作为交换性阳离子。因为它们的盐类容易水解生成难溶性的氢氧化物或氧化物。但是 Al^{3+} 是否是交换性阳离子仍有争论。因为当酸性土壤用中性盐溶液淋洗时,将有多量铝离子进入淋洗液使阳离子总量超过交换量。

土壤吸附阳离子的能力用吸附的阳离子总量表示,称为阳离子交换量(cation exchange capacity, 简作CEC),其数值以每100g土壤毫克当量表示(me/100g土)。土壤交换性能的分析包括土壤交换量的测定、交换性阳离子分析和盐基饱和度、石灰、石膏需要量的计算。

土壤交换性能是土壤胶体的属性。土壤胶体有无机胶体和有机胶体。土壤有机胶体腐殖质的阳离子交换量为200—400me/100g土。无机胶体包括各种类型的粘土矿物,其中2:1型的粘土矿物如蒙脱石的交换量为60—100me/100g土。1:1型的粘土矿物如高岭石的交换量为10—15me/100g土。因此,不同土壤由于粘土矿物和腐殖质的性质和数量不同,阳离子交换量差异很大,例如东北的黑钙土的交换量为30—50me/100g土,而华南的土壤阳离子交换量均小于10me/100g土,这是因为黑钙土的腐殖质含量高,粘土矿物以2:1型为主,而红壤的腐殖质含量低,粘土矿物又以1:1型为主。

阳离子交换量的测定受多种因素影响。例如交换剂的性质、盐溶液的浓度和pH;淋洗方法等,必须严格掌握操作技术才能获得可靠结果。作为指示阳离子常用的有 NH_4^{+} 、 Na^{+} 、 Ba^{2+} ,亦有选用 H^{+} 作为指示阳离子。各种离子的置换能力为 $\text{Al}^{3+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^{+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$ 。 H^{+} 在一价阳离子中置换能力最强。在交换过程中,土壤交换复合体的阳离子,溶液中的阳离子和指示阳离子互相作用出现一种极其复杂的竞争过程,往往由于不了解这种作用而使交换不完全。交换剂溶液的pH是影响阳离子交换量的重要因素。阳离子交换量是由土壤胶体表面的净负电荷量决定的。无机有机胶体的功能基产生的正负电荷和数量则因溶液的pH和盐溶液浓度的改变而变动。在酸性土壤中,一部分负电荷可能为带正电荷的铁铝氧化物所掩蔽,一旦溶液pH升高,铁铝呈氢氧化物沉淀而增加土壤胶体负电荷。尽管在常规方法中,大多数都考虑了交换剂的缓冲性,例如酸性、中性土壤

用pH7.0, 石灰性土壤用pH8.2的缓冲溶液, 但是这种酸度与土壤, 尤其是酸性土壤原来的酸度可能相差太远了。交换是服从化学平衡和质量作用定律的。用较浓的盐溶液反复交换是有利于交换作用趋向完全的。

为使交换作用完全, 采用有效的淋洗方法很重要。根据称样的多少, 可选用下列方法之一。

(1) 平瓷漏斗过滤: 称土样 30—50g, 加 100ml 盐溶液, 振荡 1 小时, 用平瓷漏斗过滤, 继续用盐溶液淋洗至 500ml。

(2) 自动淋洗装置: 称土样 5—10g, 用 250ml 盐溶液淋洗之, 一般实验室常用此法。

(3) 离心法: 称土样 4—6g 放入离心管, 加 33ml 盐溶液, 振荡 5 分钟, 离心之, 倒出上层清液, 同样再提取两次。这是一种比较快速的方法, 已为大家所重视, 对粘重土壤, 要注意每次淋洗后, 使粘粒充分分散。

大多数测定方法涉及洗去剩余交换剂这个步骤, 它是阳离子交换量测定误差的主要来源。原因是: ①淋洗作用不完全, 没有将游离指示阳离子全部洗去, 产生正误差, 先用相同盐的稀溶液洗去过量的指示阳离子, 可以减少洗涤误差。②淋洗过头, 一部分吸附的指示阳离子由于水解而被洗去, 产生负误差, 虽用特性反应检查, 如用纳氏试剂检查无铵离子时, 可能已洗涤过度了。③目前所用的洗涤剂如乙醇能溶解土壤有机质。用异丙醇可以减少有机质的溶解。总之使用省去繁多洗涤手续的方法如 $\text{NH}_4\text{OAc}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{BaCl}_2-\text{MgSO}_4$ 以及同位素 ^{45}Ca 的方法是避免洗涤误差的最有效方法。

7-2 酸性土壤交换量和交换性阳离子的测定

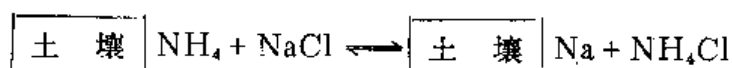
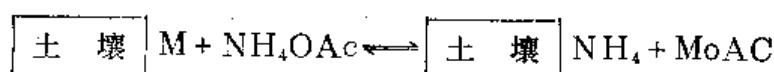
7-2.1 交换量的测定

酸性土壤是一类盐基饱和度较低的土壤。1N 中性 NH_4OAc 方法是国内外广泛应用于酸性和中性土壤阳离子交换量测定或盐基成分测定的常规方法。它有强的缓冲容量以保证交换过程溶液 pH 的恒定, 交换生成的醋酸不会破坏土壤交换性复合体。由于用 NH_4^+ 为指示阳离子, 饱和在土壤中的 NH_4^+ 可以直接蒸馏或置换蒸馏测定交换量, 也可以直接用火焰光度法测定交换溶液中的 K^+ 、 Na^+ , 原子吸收分光光度法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 它们之和即为盐基总量。但 NH_4OAc 交换剂用在含有机质高的土壤, NH_4^+ 与有机质胶体形成溶胶易被淋洗损失。在含有蛭石、黑云母等矿物内层阳离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 或 K^+ 能被 NH_4^+ 置换而层间的 NH_4^+ 不易为其它离子如 Na^+ 交换, 因此使用直接蒸馏法或置换蒸馏法往往使结果偏低, 但对于富含铁铝的酸性土壤多羟基铝和由铁形成胶体吸附过量的 NH_4^+ 不易被洗去而使测定结果偏高。Chapman 认为酸性土壤和非石灰性土壤最好用总和法测定交换量, 即交换酸和盐基总量之和。对于那些接近中性和微酸性的红壤往往含有因施用石灰, 残留石灰粒, NH_4OAc 对 CaCO_3 有较高的溶解度影响测定结果。

$\text{BaCl}_2\text{-MgSO}_4$ 方法考虑了酸性土壤溶液的离子强度和土壤的实际pH而使用了非缓冲体系的溶液,这样既保证了土壤原来的pH值不发生明显的变化又使溶液离子强度与田间接近,适合酸性土壤的阳离子交换量的测定。该方法利用了有强交换能力的 Ba^{2+} 作指示阳离子,饱和以 Ba^{2+} 的土壤再用可溶性 MgSO_4 “强迫”交换,加速交换完全,有方便快速的优点。

7-2.2 1N中性 NH_4OAc 法

7-2.2.1 方法原理 以中性醋酸铵淋洗土壤。饱和以铵离子的土壤,再用酒精溶液或异丙醇洗去多余的醋酸铵溶液,然后用食盐溶液把铵离子置换下来,最后用蒸馏法测定氨。



用有机溶剂洗去多余的盐溶液,是为了防止土壤胶体上的指示阳离子的水解作用,但有机溶剂对土壤腐殖质有一定的溶解作用,使结果偏低。异丙醇(99%)对有机质的溶解作用小于乙醇,因此现已普遍应用异丙醇。

最后用食盐溶液把胶体上的铵离子置换下来,加碱于滤液进行蒸馏滴定氨,这是最常用的方法,但也有人加 MgO 于被铵离子饱和的土壤悬浊液,在常温下用抽气的方法使氨吸收在硼酸溶液中而滴定之。用 MgO 代替 NaOH 以常温抽气代替高温蒸馏主要是降低有机质的水解作用。

7-2.2.2 主要仪器 半微量蒸馏器见本书图4—2,自动淋洗装置(图7—1)。

7-2.2.3 试剂配制

1. 中性1N醋酸铵溶液:取冰醋酸(99.5%)57ml,加蒸馏水稀释至500ml,加69ml浓氨水(NH_4OH),再加蒸馏水至约980ml,用 NH_4OH 或 HOAc 调节溶液至pH7.0,然后用蒸馏水稀释到1000ml。

2. 0.1N NH_4OAc :取1N NH_4OAc 稀释10倍。

3. 异丙醇99%或乙醇95%。

4. 酸化氯化钠溶液10%:100g NaCl 溶于1000ml水中,加浓盐酸(比重1.19)约0.4ml,此液酸度约为0.005N。

5. 氯化铵—氢氧化铵缓冲液(pH10):将100ml 1N NH_4Cl 与500ml 1N NH_4OH 混合。

6. 铬黑T指示剂:取0.2g 铬黑T溶于50ml 95%乙醇

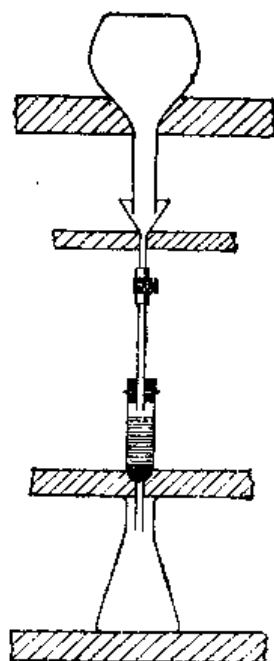


图7-1 自动淋洗装置

中。三周内使用。

7. 钠氏试剂：溶解 45.5gHgI₂和 35.0gKI 于少量水中，再称 112gKOH 也溶解于水中，将此溶液倒入 1L 容量瓶中冷却后加水至刻度，摇匀，放置数日。用虹吸方法将上层澄清液移入棕色试剂瓶中。

8. 1N NaOH：称 40gNaOH 溶于 1000ml 水中。

9. 氨蒸馏法测 NH₄⁺ 所需试剂标准酸，硼酸，溴甲酚绿—甲基红混合指示剂等 配法同 4-2.1.1.3。

10. 石英砂洁白的粒径为 0.6—1.0mm，以 6NHCl 溶液浸泡过夜，倾去 HCl 后，用清水洗去 HCl，直至无 Cl⁻ 反应为止。最后于 105℃ 烘干备用。

7-2.2.4 测定步骤 称取 4.00—6.00g 通过 1mm 筛孔的风干土样(砂土 6g, 粘土 4g)，加 2—6g 石英砂，混匀。将淋滤管下部塞进干净棉花，使溶液通过棉塞后滤出速度为 15—20 滴/分，然后将样品移入淋滤管。淋滤管下端，如图 7—1 接一干净的 250ml 三角瓶。稍为振荡淋滤管，使管内土面平整。用一张直径稍小于淋滤管内径的圆形滤纸在土面上，用玻棒轻压滤纸，以免滤纸上浮土粒冲浑。然后缓缓加入中性 1N NH₄OAc，至液面达淋滤管上端约 2—3cm 深处为止。

另取 250ml 容量瓶，盛中性 1N NH₄OAc 200ml 左右，用一张直径稍大于瓶外径的圆形滤纸贴紧瓶口，使瓶倒立时溶液不流出，并将倒立瓶口伸入淋滤管，使瓶口与管内液面接触，固定量瓶位置，用玻棒轻轻拨开瓶口滤纸，即可保持自动淋洗，至滤出液无 Ca²⁺ 为止（用白瓷盘取滤液 2 滴，加 pH10 缓冲液 3 滴，铬黑 T 1 滴，溶液呈蓝色示无 Ca²⁺，红色示有 Ca²⁺），一般在滤液达 150ml 左右即可。滤液定容至 250ml，供交换性盐基的测定。

另取一 250ml 三角瓶接在淋滤管下，用 0.1N NH₄OAc 淋洗 2—3 次以除去大部分 NH₄OAc 之后再用 99% 异丙醇（注）或 95% 乙醇淋洗土壤，至滤液中无 NH₄⁺ 为止（用钠氏试剂检验）。

最后用干净的 250ml 容量瓶接在淋滤管下，用酸化的 10% NaCl 淋洗 NH₄⁺ 饱和的土壤，至滤出液无 NH₄⁺ 为止（约 200—230ml 已足）最后用 10% NaCl 定容至 250ml，摇匀。

吸取淋滤液 50ml 放入半微量蒸馏器中并加入 1N NaOH 2ml，进行蒸馏，使氨吸收在硼酸中滴定之，同时进行空白测定。

7-2.2.5 结果计算

$$\text{土壤交换量 (me/100g 土)} = \frac{N \times (V - V_0)}{\text{土样烘干重}} \times \frac{250}{50} \times 100$$

式中：N——标准酸的当量浓度；

V——为样品滴定所用去标准酸的体积 (ml)；

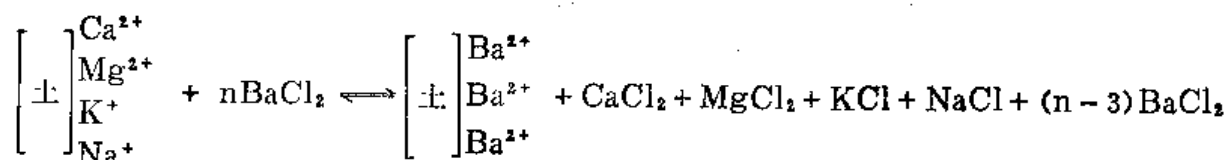
V₀——为空白滴定所用去标准酸的体积 (ml)。

7-2.2.6 注释

(注) 用异丙醇代替普通95%酒精, 以淋洗被铵饱和的土壤, 可以克服乙醇因溶解少量有机质而引起的误差。用异丙醇来除去多余的铵盐可以得到比较可靠的结果, 因为异丙醇不溶解有机质。

7-2.3 BaCl₂-MgSO₄ 法 (适用于酸性土壤)

7-2.3.1 方法原理 用Ba²⁺饱和土壤复合体



经Ba²⁺饱和的土壤用稀BaCl₂溶液洗去大部分交换剂之后, 离心称重求出残留稀BaCl₂溶液量。再用定量的标准MgSO₄溶液交换土壤复合体中的Ba²⁺ [土]xBa²⁺ + yBaCl₂ (残留量) + zMgSO₄ $\rightleftharpoons$ [土] xMg²⁺ + yMgCl₂ + (z-x-y)MgSO₄ + (x+y)BaSO₄ 测定交换离心后上层清液Mg²⁺的浓度即可得知Mg²⁺的余量, 从总加入Mg²⁺量减去余量为该样品阳离子交换量。

7-2.3.2 主要仪器 原子吸收分光光度计; 离心机。

7-2.3.3 试剂

1. 0.1M BaCl₂交换剂: 溶解 24.4g BaCl₂·2H₂O 用蒸馏水定容到 1000ml。
2. 0.002M BaCl₂溶液: 溶解 0.4889g BaCl₂·2H₂O 用蒸馏水定容到 1000ml, 用 Ba(OH)₂或HCl调节到 pH7 或规定的 pH 值。
3. 0.05M MgSO₄溶液: 溶解 1.232g MgSO₄·7H₂O定容到 1000ml。
4. 离子强度参比液 (0.0015M Mg), 溶解 0.3700g MgSO₄·7H₂O 于水中定容到 1000 ml。

7-2.3.4 测定步骤 称取 2.00g 风干土于已知重量的离心管中(另取样品测定水分以校正样品重), 加入 20ml 0.1M BaCl₂ 交换剂, 用胶塞塞紧, 振荡 2 小时。离心, 弃去上层清液, 相继三次用 20ml 0.002M BaCl₂ 平衡土壤(注1), 每次应使样品充分分散后振荡 1 小时, 离心, 弃去清液(尽量倒干并吸干外壁水滴)在百分之一准确度天平称重(注2), 加 10.00ml 0.05M MgSO₄溶液, 轻微振荡 1 小时。在实验条件下, 用 0.005M MgSO₄或蒸馏水调节悬浊液的电导率(以 0.0015M MgSO₄离子强度溶液为参比(注3))。在轻微振荡下过夜(注4)。如果必要的话再测定并调节电导率。准确称离心管加内容物的重量以确定加入 0.0015M MgSO₄或水的体积。离心, 收集清液, 测定溶液的 pH 和用原子吸收分光光度法测定Mg的含量。

7-2.3.5 结果计算

1. 若用水调节电导率:

$$\text{CEC}(\text{me}/100\text{g 土}) = 100(0.1 - c_1V_2)/\text{烘干土重}(\text{g})$$

2. 若用 $0.005M$ $MgSO_4$ 调节电导率,

$$CEC(\text{me}/100\text{g土}) = 100 (0.01V_1 - c_1V_2) / \text{烘干土重 (g)}$$

式中, 0.1 —— $10.00\text{ml} \times 0.005M \times 2 = 0.1\text{ml}$,

c_1 ——上层清液 Mg 的浓度 (me/ml),

V_2 ——上层清液的最后体积 (ml),

V_1 ——加入 $0.005M$ $MgSO_4$ 的体积和调节离子强度时加入 $0.005M$ $MgSO_4$ 体积之和 (ml),

$$0.01 = 0.005M \times 2 = 0.01N。$$

7-2.3.6 注释

(注1) 由于固定了离子强度和平衡溶液 pH , 土液比例从 $1:5$ 至 $1:20$ 不会改变 CEC 值。因此, 可根据 CEC 的高低决定称样量。

(注2) 通过称出总的重量减去离心管和样品的重量即可求出 $0.002M$ $BaCl_2$ 的残留量 (ml), 最后即可求 $0.005M$ $MgSO_4$ 体积。

(注3) 使用非缓冲的 $0.002M$ $BaCl_2$ 和 $0.0015M$ $MgSO_4$ 溶液是因为它们离子强度 ($\mu = 0.006$) 与高风化土壤溶液相似, 而这种离子强度溶液分析者可因土壤不同而改变浓度。

(注4) 为使 Mg^{2+} 能完全取代 Ba^{2+} , 平衡过夜是需要的。

7-3 交换性盐基及其组成的测定

交换性盐基是指土壤胶体吸附的碱金属和碱土金属离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})。各个离子的总和为交换性盐基总量, 它与交换量之比即土壤盐基饱和度。盐基饱和度是土壤的特性, 可为土壤改良利用和土壤分类提供重要依据。

测定交换性盐基的方法很多, NH_4OAc 是测定交换性盐基最常用的方法, NH_4OAc 淋出液含有土壤可交换的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 直接用火焰光度法测定 K^+ 、 Na^+ , 原子吸收光度法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} , 这样可以了解盐基组成的相对含量和盐基总量, 有快速方便的特点; 亦可以将溶液蒸干灼烧后制成含盐基离子的溶液后用 $EDTA$ 络合滴定法测定 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量。当不需要测定盐基成分时, 可将蒸干灼烧后的残渣采用中和滴定法测定盐基总量。

7-3.1 交换性盐基总量的测定

7-3.1.1 方法原理 用中性 NH_4OAc 处理土壤后的滤出液, 包含全部交换性盐基, 它们都以醋酸盐状态存在。将滤液蒸干, 灼烧, 碱金属和碱土金属的盐, 最后大部分转化为氧化物, 用过量的酸溶解灼烧残渣, 以标准 $NaOH$ 滴定多余的酸。按实际耗酸量计算交换性盐基总量。

由于交换剂溶解土壤中的铁、铝、硅氧化物, 使盐基总量偏高; 在蒸干、灼烧后, 有时也会引起某些铁、铝和硅的氧化物脱水从而包裹了或多或少的盐基不能为稀酸 (HCl)

溶解致使部分盐基损失。对此应以累计法计算交换性盐基总量。这种情况在红壤上更为突出。

7-3.1.2 主要仪器 高温炉；瓷蒸发皿（100ml）。

7-3.1.3 试剂

1. 0.1N盐酸：量取 8.3ml 浓 HCl，用蒸馏水稀释至 1000ml。

2. 0.05N 氢氧化钠（标准液），取 NaOH 20g 溶于 1000ml 无 CO₂ 的蒸馏水中，用标准酸或邻苯二甲酸氢钾标定浓度。

3. 溴甲酚绿 0.1%：取溴甲酚绿 0.1g 溶于 100ml 20% 乙醇中。

7-3.1.4 操作步骤 分次取 7-2.2.4 的离心液 125ml，在瓷蒸发皿中蒸发浓缩，最后在水浴上蒸干。拭干外壁水滴，放入高温电炉，以 700—800℃ 灼烧 15 分钟。此时皿内物应呈白色。取出蒸发皿冷却。然后准确加入 0.1N HCl 20.0ml 小心加热，溶解残渣与驱除 CO₂。加溴甲酚绿 2—3 滴，用标准 NaOH 滴定，至溶解刚刚由黄变绿为止。

滴定后的溶液移入 100ml 量瓶，用蒸馏水反复洗净烧杯，洗涤液并入量瓶，最后加蒸馏水至刻度，摇匀，保留作交换性 Ca²⁺、Mg²⁺ 的测定。

另取 20.0ml 0.1N HCl，用标准 NaOH 作空白滴定。

7-3.1.5 结果计算

$$\text{交换性盐基总量 (me/100g 土)} = \frac{(V_1 - V_2) N \times 2}{\text{土壤烘干重}} \times 100$$

式中：V₁——空白滴定消耗的 NaOH ml 数，

V₂——测定液滴定消耗的 NaOH ml 数，

2——分取倍数。

7-3.2 交换性钙镁的测定

测定交换性钙镁的常规分析法是络合滴定法和原子吸收分光光度法。这里介绍常规的原子吸收分光光度法和 EDTA 容量法。

7-3.2.1 原子吸收分光光度法 1N 中性 NH₄OAc 交换土壤，在浸出液中含有交换的 Ca²⁺、Mg²⁺，适合直接应用原子吸收分光光度法测定 Ca²⁺ 和 Mg²⁺。但是，溶液中还有干扰离子 Al³⁺、PO₄³⁻ 和硅等对测定有干扰，可加入释放剂 LaCl₃ 或 SrCl₂ 消除干扰。

原子吸收分光光度计原理见第十九章。

7-3.2.1.1 主要仪器 原子吸收分光光度计。

7-3.2.1.2 试剂

1. 100ppm Ca 标准溶液：称取 2.497g CaCO₃ (AR，在 110℃ 烘 4 小时) 溶于 1N HCl 溶剂中，煮沸赶去 CO₂，用水洗入 1000ml 容量瓶中，定容。此溶液 Ca 浓度为 1000 ppm，再稀释成 100ppm 标准溶液。

2. 10ppm Mg 标准溶液：0.1000g 金属镁 (SP) 溶于少量 6N HCl 溶剂中，用水洗入

1000ml容量瓶，此溶液Mg浓度100ppm，再稀释成10ppmMg。

3. Ca、Mg混合标准系列溶液(含Ca, 0—20ppm含Mg, 0—5ppm): 分别吸取不同量的100ppmCa和25ppmMg的标准溶液分别放入25ml容量瓶中加入5%LaCl₃或SrCl₂溶液1ml, 用1N NH₄OAc溶液定容配成含Ca, 1.4, 8, 12, 16, 20ppm, 含Mg 0.5, 1, 2, 3, 4, 5ppm的混合标准溶液。

4. 5%LaCl₃·7H₂O(SP): 称13.40gLaCl₃·7H₂O溶于100ml水中, 此为5%镧溶液。

7-3.2.1.3 测定步骤 吸取7-2.2.4溶液20.00ml放入25ml容量瓶中, 加入5%镧溶液1ml(注)用1N NH₄OAc溶液定容。在选定工作条件的原子吸收分光光度计上分别在422.7nm (Ca) 及285.2nm (Mg) 波长测定吸收值并在相同条件下测定标准溶液绘成浓度-吸收值工作曲线。根据待测液Ca、Mg的吸收值分别在工作曲线上查得Ca、Mg的浓度(ppm)。

7-3.2.1.4 计算

交换性钙(Ca) (me/100g土) = Ca 浓度 (ppm) ×

$$\frac{25 \times 0.1}{W \times 20.0} \times \text{分取倍数}$$

$$\text{交换性镁(Mg)} \text{ (me/100g土)} = \text{Mg 浓度 (ppm)} \times \frac{25 \times 0.1}{W \times 12.2} \times \text{分取倍数}$$

式中: W——样品重 (g),

$$0.1 = \frac{1}{1000000} \times 1000 \times 100,$$

$$\text{分取倍数} = \frac{250}{20},$$

20.0和12.2分别为Ca、Mg的当量。

7-3.2.1.5 注释

(注) 火焰原子化时, 铝对钙、镁原子化有抑制作用, 可能是由于在火焰中Al和Ca、Mg生成具有不同热稳定性的新化合物如MgO·Al₂O₃、3CaO·5Al₂O₃或CaAl₂O₄而使离解度减少所致。加入LaCl₃与Al可能生成更稳定的化合物而把Ca、Mg释放出来。另外, 溶液若有磷酸根、硫酸根、碳酸根及氟离子对Ca、Mg亦有明显的抑制作用。加入LaCl₃可使上述阳离子与La³⁺生成更稳定的化合物如LaPO₄而释放出Ca、或Mg。

7-3.2.2 EDTA 容量法

7-3.2.2.1 操作原理 EDTA 在一定的pH条件下能与Ca²⁺、Mg²⁺形成稳定的络合物。因此控制溶液pH, 选择适当的指示剂, 可以用标准的EDTA溶液滴定Ca²⁺、Mg²⁺。根据所消耗的EDTA量计算溶液中的Ca²⁺、Mg²⁺含量。

滴定钙、镁的指示剂很多, 如采用酸性铬蓝K-萘酚绿B混合指示剂(简称钙、镁混合

指示剂), 它既适用于滴定钙、镁总量, 也适用于单独滴定钙量。也可采用铬黑T指示剂测定钙镁总量。用钙指示剂在 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的混合液中直接滴定 Ca^{2+} 。由钙镁含量减去钙量, 即得镁的含量。

7-3.2.2.2 试剂配制

1. pH10 缓冲液: 取 NH_4Cl 67.5g溶于200ml水中, 加入浓氨水(三级, 比重0.9, 含 NH_3 25%) 570ml, 用水稀释至1L, 贮于塑料瓶中, 并注意防止吸收空气中 CO_2 。

2. 0.01M EDTA标准液: 取3.720g EDTA二钠盐溶于无 CO_2 的蒸馏水中, 微热溶解, 冷却定容至1000ml。用标准 Ca^{2+} 溶液标定, 方法同滴定 Ca^{2+} 。此液贮于塑料瓶中备用。

3. Ca^{2+} 标准液: 准确称取在 105°C 下烘4—6小时的分析纯 CaCO_3 0.5004g, 溶于25ml 0.5N HCl中煮沸除去 CO_2 , 用无 CO_2 蒸馏水洗入500ml量瓶, 并稀释至刻度。此液浓度为0.01M Ca^{2+} 标准液。

4. 2N NaOH: 称取NaOH 80g, 溶于1000ml蒸馏水中。

5. 钙指示剂 [2-羟基-1-(2-羟基-4-磺酸-1-萘偶氮基)-3-萘甲酸, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2\text{S}$]: 0.5g钙指示剂与50g NaCl研细混匀, 贮于棕色瓶中。

6. 铬黑T与干燥纯NaCl按1:100比例研细混匀贮于棕色瓶中。

7. 三乙醇胺。

8. 5%盐酸羟胺: 称取盐酸羟胺5g溶于100ml蒸馏水中。

7-3.2.2.3 操作步骤 将测定交换性盐基总量后已定容至100ml的溶液, 吸取四份, 每份20ml, 分别置于小三角瓶中。

取两份测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量, 各加pH10缓冲液20ml (注1), 使溶液达到pH10(用广泛pH试纸检查)。再加三乙醇胺1ml, 盐酸羟胺2ml, 铬黑T 0.1g, 摇匀后加热至 40°C 左右, 用标准EDTA滴定至溶液由红变蓝为止 (V)。同时进行空白试验, 钙、镁总量空白试验所消耗的EDTA毫升数 (V_0)。

另取两份测 Ca^{2+} 各加2ml 2N NaOH, 使溶液达到pH12以上。再加上三乙醇胺1ml, 盐酸羟胺2ml, (注2), 钙指示剂0.1g使溶液加热至 40°C 左右, 用标准EDTA滴定至由红变蓝为止 (V_1)。同时进行空白试验, 钙空白试验所消耗的EDTA毫升数 (V_2)。

7-3.2.2.4 结果计算

$$\text{交换性Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \text{总量 (me/100g土)} = \frac{M(V - V_0) \times 10 \times 2}{\text{土样烘干重 (g)}} \times 100$$

$$\text{交换性Ca}^{2+} \text{ (me/100g土)} = \frac{M(V_1 - V_2) \times 10 \times 2}{\text{土样烘干重 (g)}} \times 100$$

$$\text{交换性Mg}^{2+} \text{ (me/100g土)}$$

$$= \text{交换性Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \text{总量 me/100g土} - \text{交换性Ca}^{2+} \text{ me/100g土}$$

$$\text{式中: } 10 \text{ 为 } \frac{250}{125} \times \frac{100}{2};$$

2 为将 Ca^{2+} , Mg^{2+} 克分子浓度换算成当量浓度。

7-3.2.2.5 注释

(注1) Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等离子对指示剂有干扰(封闭作用), 三乙醇胺用于碱性溶液中掩蔽 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{4+} 和少量 Mn^{2+} 时, 应注意在酸性溶液中加入, 然后再调节至碱性, 如果原溶液是碱性, 应先酸化后再加入, 否则已水解的高价金属离子不被它掩蔽。

(注2) 碱性溶液中, 络黑T易受氧化而褪色, 加入盐酸羟胺或维生素C防止氧化。

7-3.3 交换性钾钠的测定——火焰光度法

测定交换性钾、钠较简便而准确的是火焰光度法。也可用原子吸收光度法与选择性离子电极法。前二者受 NH_4^+ 的影响很小, 后者受 NH_4^+ 的干扰较大, 因此, 火焰光度法的应用最普遍, 因为可以直接测定 NH_4OAc 交换的滤液中的交换性 K^+ 、 Na^+ 。

7-3.3.1 试剂配制

1. 钠标准溶液: 称取分析纯氯化钠(105°C 烘4小时)2.5423g, 以 $\text{pH}7.0$ 、 $1N$ NH_4OAc 为溶剂, 定容于1L, 即为1000ppm钠标准溶液, 然后逐级用醋酸铵溶液稀释成3、5、10、20、30、50ppm标准溶液, 贮于塑料瓶中保存。其余试剂见6-2.2.3。

7-3.3.2 操作步骤 取7-2.2.4的 NH_4OAc 淋滤液(已定容250ml), 用火焰光度法(见6-2.2)分别直接测定滤液中 K^+ 、 Na^+ 的光强。将 K^+ 、 Na^+ 系列标准液同上法分别测定 K^+ 、 Na^+ 的光强, 绘制标准曲线。在标准曲线上查出待测液中 K^+ 、 Na^+ 的浓度。

7-3.3.3 结果计算

$$\text{交换性K}^+(\text{me}/100\text{g土}) = \frac{\text{ppmK} \times V}{\text{土样重} \times 39.1 \times 1000} \times 100$$

$$\text{交换性Na}^+(\text{me}/100\text{g土}) = \frac{\text{ppmNa} \times V}{\text{土样重} \times 23 \times 1000} \times 100$$

式中: ppm——从钠或钾的标准曲线上查得的待测液ppm数,

V ——测定时定容的体积250ml,

23——为每毫克当量钠的毫克数,

39.1——为每毫克当量钾的毫克数,

1000——把微克换算成毫克数,

100——换算成每百克样品中的毫克当量数。

7-3.4 盐基饱和度的计算

用“T”表示土壤交换量, “B”表示交换性盐基总量, “S”表示盐基饱和度, “ S_i ”表示某一盐基成分的饱和度, “A”表示交换性酸。盐基饱和度计算式如下:

$$1. S\% = \frac{B}{T} \times 100$$

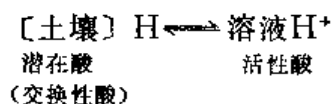
$$2. S\% = \frac{\text{交换性} (Ca + Mg + K + Na)}{T} \times 100$$

$$3. S\% = \frac{T - A}{T} \times 100$$

$$4. S\% = \frac{\text{交换性} (Ca \text{ 或 } Mg \text{ 或 } K \text{ 或 } Na)}{T} \times 100$$

7-4 活性酸、交换性酸的测定和石灰需要量的计算

7-4.1 活性酸 (pH) 的测定



土壤胶体上吸附的 H^+ 为潜在酸, 溶液中的 H^+ 为活性酸, 它们处于动态平衡中。活性酸常以 pH 表示, 是一种强度因素。潜在酸可以用标准碱液滴定之。

pH 是土壤溶液中氢离子活度的负对数, 用水 (或 $0.01M CaCl_2$ 溶液) 处理土壤制成悬浊液, 测定悬浊液的 pH。

pH 的测定可分为比色法, 电位法两大类。由于科学的发展, 可适用于各种情况测定的形式多样的 pH 玻璃电极和相应精密的现代化测量仪器, 使电位法有准确 ($0.001pH$)、快速、方便等优点。比色法有简便, 不需要贵重仪器, 受测量条件限制较少、便于野外调查使用等优点, 但准确度低。对于要求在 $0.5pH$ 单位准确度的测量仍是方便可靠的。

影响土壤 pH 测定的因子很多, 其中有些是属于土壤本身问题, 有些是方法和仪器方面的问题, 有些是环境因素的变化引起的。现就其中一些问题分析如下。

(1) 液土比例: 对于中性和酸性土壤, 一般情况是土壤悬液愈稀即液土比例愈大, pH 值愈高。大部分土壤从脱粘点到液土比 $10:1$ 时, pH 约增加 $0.3-0.7$ 单位。所以, 为了使测定结果能够互相比较, 在测定 pH 时, 液土比应该加以固定。国际土壤学会规定液土比例为 $2.5:1$, 在我国的例行分析中以 $1:1$, $2.5:1$, $5:1$ 较多。为使所测定的 pH 更接近田间的实际情况, 以液土比 $1:1$ 或 $2.5:1$ 甚至为水分饱和的饱和土浆是较好的。

(2) 提取与平衡时间: 在制备悬液时, 土壤与提取剂的浸提平衡时间不够, 则将影响土壤胶体扩散层与自由溶液之间的氢离子分布状况, 因而引起误差。在现行的各种方法中, 有搅拌 $1-2$ 分钟放置半小时; 有搅拌 1 分钟, 平衡 5 分钟; 振荡 1 小时后平衡半小时, 还有其它的处理方法。对不同土壤, 搅拌与放置平衡时间要求有不同。就我国大多数土壤 1 小时的平衡时间一般已够, 过长时间可能因微生物活动也引起误差。

(3) 界面电位的影响: 当甘汞电极与土壤悬液接触时, 就会产生电位, 称为液接电位。液接电位可引起土壤 pH 测定的误差。当玻璃电极在悬液上下不同位置, 测定值亦有差

异。这种差异的大小决定土壤的种类和pH值。当pH低于约5时,差异很小,而当pH在6.5—7.5时,可增至0.2—0.3pH。对于红壤测定时若搅动溶液可低0.08—0.30pH单位。因此,常规测定中,甘汞电极处在清液层,玻璃电极与泥糊接触,静液测量可以取得较为稳定的读数。

7-4.1.1 pH测定(电位法)

7-4.1.1.1 方法原理

用pH计测定土壤悬浊液的pH时,由于玻璃电极内外溶液 H^+ 活度的不同产生电位差,

$E = 0.0591 \log \frac{a_1}{a_2}$, a_1 = 玻璃电极内溶液的 H^+ 活度(固定不变); a_2 = 玻璃电极外溶液(即待测液 H^+ 活度) 电位计上读数换算成pH后在刻度盘上直接读出pH值。

7-4.1.1.2 主要仪器 pH酸度计或pH离子计, pH玻璃电极, 参比电极(注1)。

7-4.1.1.3 试剂配制

1. 饱和(25℃) 酒石酸氢钾(pH3.557), 将过量的酒石酸氢钾与水一起振荡后, 保存待用。使用前经过滤或用倾注法取清液使用。

2. 0.05M 邻-苯二甲酸氢钾, pH4.008, 将结晶的邻-苯二甲酸氢钾在110℃下干燥1小时, 在干燥器中冷却后, 称取2.53g溶于水后稀释至250ml (25℃)。

3. 0.025M 磷酸氢二钠, 0.025M 磷酸二氢钾, pH6.865 (25℃); 最好用无结晶水的试剂并在120℃干燥2小时(温度不能过高, 避免生成缩合磷酸盐) 于干燥器中冷却后, 称取3.53g Na_2HPO_4 和 3.39g KH_2PO_4 , 溶于水后稀释至1L。

4. 0.01M 四硼酸钠, pH9.18 (25℃); 试剂放在内盛有蔗糖和NaCl饱和溶液的干燥器中, 平衡数天后, 称取3.80g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ 溶于水后稀释至1L。

7-4.1.1.4 测定

1. 仪器校准: 用标准缓冲溶液检查pH计时, 必须用两个不同pH的缓冲溶液, 一个为pH4, 另一个为pH7。先将电极插进pH4的缓冲溶液, 开启电源, 调节零点和温度补偿后, 将挡扳拨至pH档, 用“定位”调节指针至缓冲溶液的pH。这次调节的是电极不对称电位。经过第一次缓冲溶液校正后, 如电极完好或仪器已在正常情况下工作, 则用第二个缓冲溶液pH7检查时, 允许的偏差在0.02pH以内 ($pH7 \pm 0.02$)。如果产生较大的偏差, 则必须更换电极或检查原因。

2. 测定: 称取10g 通过1mm 筛孔风干土样置25ml 烧杯中, 加蒸馏水(或0.01M $CaCl_2$)10ml (注2,3)混匀, 静置10分钟, 用校正过的pH计测定悬液的pH值。测时将玻璃电极球部(或底部)浸入悬液泥层中, 甘汞电极浸在悬液上部清液中, 并将甘汞电极侧孔上的塞子拨去。测读pH值。

土样若是新鲜土或水田土, 应减少加液数量。减少的体积应与土壤所含水量相当。

7-4.1.1.5 注释

(注1) 玻璃电极(包括pH和pNa)敏感膜, 必须形成水化凝胶层后才能进行正常反应, 所以用前

需用蒸馏水或稀盐酸浸泡12—24小时。但长期浸泡会因玻璃溶解而致功能减退,因此长期不用时,应洗净后干燥保存为好。市售甘汞电极的KCl浓度有饱和KCl(4.2M), 1M和 0.1M KCl 数种。氯离子的浓度直接影响标准电位。使用前检查电极内充KCl溶液是否充满腔体(对饱和KCl甘汞电极应有少量KCl结晶),盐桥内是否有气泡阻塞。

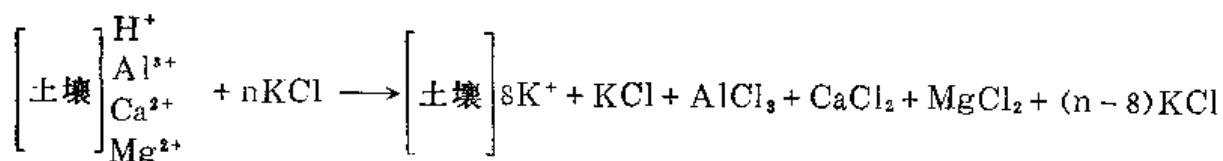
(注2)用0.01M CaCl₂作提取剂有几个好处:第一能消除悬液效应的影响;第二不大受稀释影响;第三它虽是盐溶液,但与非盐化土壤溶液中的实际电解质浓度近似,所以用它测出的pH值更接近田间状态。另外,用CaCl₂提取较易沉清,便于测定。

(注3)采用1:1的水土比例,对碱性土壤和酸性土壤均能得到较好的结果,特别是碱性土壤。

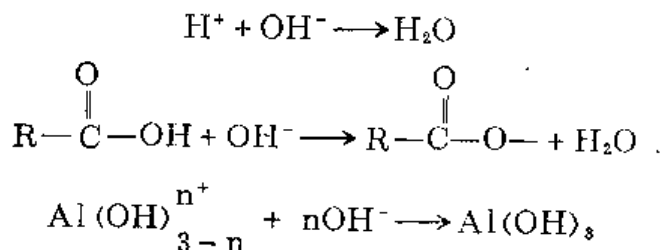
7-4.2 交换性酸的测定 (1N KCl交换——中和滴定法)

土壤用一种盐溶液处理(如KCl、0.2M CaCl₂)处理,然后用标准碱溶液滴定滤液中的酸获得的总酸度,它包括潜在酸和活性酸。它是土壤酸的容量。测定土壤酸容量的方法很多,有偏碱性的pH8.2 Ba(OH)₂—TEAOAc法, Ca(OH)₂—Ba(OAc)₂法, BaCl₂—TEA法,中性 NH₄OAc法以及CaCl₂, KCl等方法。除CaCl₂和KCl外,都是具有缓冲作用的提取剂。这些提取剂有随缓冲液pH升高提取的酸有增大的趋势。由于各方法提取的总酸量不同,有把BaCl₂—TEA法称为土壤“潜在总酸度”, 1N中性NH₄OAc提取的酸称为交换酸总量而把KCl提取的酸称为“盐可提取的酸度”。KCl溶液平衡交换或淋洗法由于铝离子不可能为KCl完全交换,平衡提取的测定结果即使乘上1.75的经验系数,也只能部分地符合某些类型的土壤情况,淋洗法可适用于所有酸性土壤,相对误差在5%以下。

7-4.2.1 方法原理 在酸性土壤中,土壤胶体上可交换的H⁺及铝在当量KCl淋洗时,为K⁺交换而进入溶液。



同时可溶解的有机胶体及有机胶体上可交换的氢亦随淋洗而进入溶液。当用标准NaOH溶液滴定浸出液时,



从标准NaOH消耗量可以得到交换酸的含量。

若浸出液中另取一份溶液加入足够量的NaF时,氟离子与铝络合成[AlF₆]³⁻,它对酚酞是中性的。制止了AlCl₃水解之后,再用标准NaOH溶液滴定,所消耗碱的当量即为交

换性氢，两者之差即为交换性铝。

7-4.2.2 试剂配制

1. 1N氯化钾溶液：称取74.6gKCl，用蒸馏水溶解并稀释至1000ml。
2. 标准碱NaOH 0.02N，称取NaOH约0.8g，溶于1000ml无CO₂蒸馏水中，用邻苯二甲酸氢钾标定浓度。
3. 酚酞1%：称取酚酞1g，溶于100ml乙醇中。
4. 3.5%NaF溶液：3.5gNaF (CP) 溶于80ml无CO₂水中，以酚酞为指示剂用稀NaOH或HCl调节到微红色 (pH8.3) 稀释至100ml，贮于塑料瓶中。

7-4.2.3 操作步骤 称取风干土样 (1mm) 5.00g放在已铺好滤纸的漏斗内，用1N KCl溶液少量多次地淋洗土样，滤液承接在250ml容量瓶中至近刻度时用1N KCl溶液定容 (注1)。

吸取滤液100ml于250ml三角瓶中，煮沸5分钟赶出CO₂，加入酚酞指示剂5滴，趁热用0.02N NaOH标准溶液滴定至微红色，记下NaOH用量 (V_1)。

另一份100ml滤液于250ml三角瓶中，煮沸5分钟，赶去CO₂，趁热加入过量3.5% NaF溶液约1ml (注2)，冷却后加入酚酞5滴，用0.02N NaOH标准溶液滴定至微红色，记下NaOH用量 (V_2)。

同上做空白试验，分别记取NaOH用量 (V_0 和 V_0')。

7-4.2.4 结果计算

$$\text{交换性酸总量 (me/100g土)} = \frac{(V_1 - V_0) N \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

$$\text{交换性H}^+ \text{ (me/100g土)} = \frac{(V_2 - V_0') N \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

$$\begin{aligned} \text{交换性Al}^{3+} \text{ (me/100g土)} &= \text{交换性酸总量 (me/100g土)} \\ &\quad - \text{交换性H}^+ \text{ (me/100g土)} \end{aligned}$$

式中：N——NaOH标准溶液的当量浓度；

$$\text{分取倍数} = \frac{250}{100} = 2.5;$$

W——风干土样重量 (g)。

7-4.2.5 注释。

(注1) 淋洗250ml已可把交换性氢、铝基本洗出来，若淋洗体积过大或时间过长，有可能把部分非交换酸洗出。

(注2) NaF溶液用量应根据计算取用：

$$3.5\% \text{NaF 加入量 (ml)} = \frac{V \times N \times 6}{0.85 \times 3}$$

式中: N 、 V 为滴定交换酸总量时所用 NaOH 的当量浓度和体积 (ml); 0.85 为 $3.5\% \text{NaF}$ 近似当量浓度; “ 6 ” 为 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 络离子中 Al 与 F^- 比值; 为 3Al^{3+} 的克分子数换算为当量数的因素。

7-4.3 石灰需要量的测定与计算 (0.2M CaCl_2 交换——中和滴定法)

酸性土壤石灰需要量是指把土壤从其初始酸度中和到一个选定的中性或微酸性状态, 或使土壤盐基饱和度从其初始饱和度增至所选定的盐基饱和度需要的石灰或其它碱性物质的量。由于石灰的加入提高了土壤溶液的 pH 值而使酸性土壤某些原来浓度已达到毒害程度的元素溶解度降低而消除了它们的毒害作用, 但若加量太多, 往往可把 Fe 、 Mn 有效度降得过低而使 Fe 、 Mn 缺乏。因此, 应用一种准确、可行的测定方法, 测定土壤石灰需要量指导施用石灰是一种极有价值的土壤管理措施。

测定土壤石灰需要量的方法很多。田间试验法, 利用田间对比试验研究决定石灰施用量, 是一种校正实验室测定方法的参比法; 土壤-石灰培养法, 它是把若干份供试土壤按递增量加石灰, 在一定湿度下培养之后测定 pH 的变化, 从而决定中和到规定 pH 值的石灰需要量; 酸碱滴定法, 常用的有交换酸中和法, 其中 CaCl_2 — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中和滴定法模拟了土壤施入石灰时所引起反应的大致情况, 同时在测定时由于 CaCl_2 盐的作用, 使滴定终点明显; 在国际还流行一种土壤—缓冲溶液平衡法, 简称 SMP 法, 它是一种弱酸与其盐组成的缓冲液, 能使土壤酸度在比较低而且近于恒定的 pH 下逐渐中和, 利用缓冲液 pH 的变化决定石灰用量。测定石灰需要量的方法都有其局限性, 因此利用测定值指导石灰施用时, 必须考虑土壤 CEC 和盐基饱和度, 土壤质地和有机质的含量, 土壤酸存在的主要形式、石灰的种类和施用方法, 同时还要考虑可能带来的其它不利影响, 例如土壤微量元素养分的平衡供应等等。

表示石灰需用量的单位是每百克土壤需要 CaCO_3 或 CaO 的毫克当量数或每亩所需斤数。

7-4.3.1 方法原理 用 0.2M CaCl_2 溶液交换土壤胶体上的 H^+ 和铝离子而进入溶液用 0.03N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 标准溶液滴定, 用 pH 酸度计指示终点。根据 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的用量计算石灰施用量。

7-4.3.2 主要仪器 pH 酸度计、调速磁力搅拌器。

7-4.3.3 试剂

1. 0.2M CaCl_2 溶液: 44g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (CP) 溶于水, 稀释至 1000ml , 用 0.03N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 0.1N HCl 调节到 $\text{pH}7.0$ (用 pH 酸度计测量)。

2. 0.03N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 标准溶液: 4g 经 920°C 灼烧半小时的 CaO (AR) 溶于 200ml 无 CO_2 水中, 搅拌后放置澄清, 倾出上部清液于试剂瓶中, 用装有苏打石灰管及虹吸管的橡皮塞塞紧。用苯二甲酸氢钾或 HCl 标准溶液标定浓度。

7-4.3.4 操作步骤 称取风干土 (1mm) 10.00g , 放在 100ml 烧杯中, 加入 0.2M CaCl_2 溶液 40ml , 在磁力搅拌器上充分搅拌 1 分钟, 调节至慢速 (注1), 放入 pH 玻璃电极及饱和甘汞电极, 在缓慢搅拌下用 0.03N $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 滴定至 $\text{pH}7.0$ 即为终点, 记录 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 用

量。

7-4.3.5 结果计算

$$\text{石灰施用量, CaO(斤/亩)} = \frac{NV}{W} \times 0.028 \times 350000 \times \frac{1}{2}$$

式中: N, V ——滴定时消耗 Ca(OH)_2 标准溶液的当量浓度和体积 (ml);

W ——风干土样重 (g);

0.02g——每毫克当量 CaO 的重量 (g) (注2);

350000——每亩耕层土壤的重量 (斤);

1/2——实验室测定值与田间实际情况的差异系数 (注3)。

7-4.3.6 注释

(注1) 搅拌速度太快会因土壤粒子的冲击损玻璃电极, 亦不利于电极平衡和测定。

(注2) 若施用 CaCO_3 则应改乘上 0.05。

(注3) 施用的石灰是 CaO 时, 作用强烈, 所以差异系数小于 1 (一般 0.5), 当施用的石灰为 CaCO_3 时, 其作用温和, 差异系数大于 1 (一般选用 1.3)。

7-5 石灰性土壤交换量的测定

7-5.1 概 述

石灰性土壤含游离碳酸钙、镁, 是盐基饱和 (主要是钙饱和) 的土壤。一般只作交换量的测定。从土壤分类与土壤肥力方面考虑, 也需进行交换性阳离子组成的测定。

测定石灰性土壤交换量的最大困难是交换剂对碳酸钙、镁的溶解。由于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 始终在溶液中参予交换平衡, 阻碍它们被交换完全, 因此, 交换剂的选择是测定石灰性土壤交换量的首要问题。

石灰性土壤在大气 CO_2 分压下的平衡 pH 接近于 pH 8.2。在 pH 8.2 时, 许多交换剂对石灰质的溶解度很低。所以用于石灰性土壤的交换剂往往采用 pH 8.2 的缓冲液。有些应用碳酸铵溶液, 但因它对 MgCO_3 的溶解度较高, 不适用于含白云石类的土壤。表 7-1 列出几种交换剂对碳酸钙、镁的溶解度, 作为选用时的参考。

表 7-1 几种交换剂对石灰质的溶解度

交 换 剂	碳酸盐	方解石	白云石	菱 镁 矿
		CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$	MgCO_3
1 N pH7 NaCl		0.0534		0.414
1 N pH7 NH_4Cl		0.5773		
1 N pH7 NH_4OAc		0.853	0.432	0.0604
1 N pH8.2 NaOAc		0.0531	0.0354	0.063
1 N pH8.2 BaCl_2		0.06	—	—
—TEA				

以NaOAc为交换剂是目前国内广泛用于石灰性土壤和碱性土壤交换量测定的一个常规方法。它对CaCO₃的溶解度较小,但对MgCO₃的溶解度较高。测定的交换性镁往往有一定的正误差(<1me/100g土),在含蛭石粘土矿物的土壤,其内层离子能为Na⁺取代而保持在内层的Na⁺又能被置换,因此,NaOAc不像NH₄OAc那样会降低阳离子交换量的问题。

pH8.1BaCl₂-TEA作为石灰性土壤的交换剂,它的最大优点在于Ba²⁺在石灰质表面形成BaCO₃沉淀,包裹石灰矿粒,避免进一步溶解,从而有利于降低溶液中Ca²⁺浓度,使交换作用完全。pH7.1N NH₄OAc对石灰质溶解太强,一般不适用,但可先以1N NH₄Cl分解石灰,然后再用NH₄OAc进行交换。同位素示踪法具有明显的优点,因为土壤为指示离子饱和之后既不需要除尽多余的盐溶液也不需要作更多的其它处理,土壤用CaCl₂溶液处理饱和的Ca²⁺,然后用0.5N Cl⁻ ⁴⁵Ca溶液平衡土壤,达到平衡时,

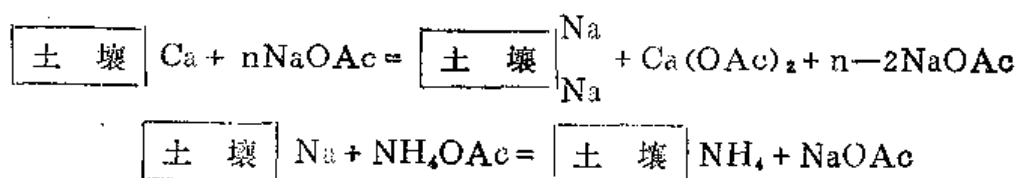
$$\frac{(\text{土壤}) \text{Ca}}{\text{溶液Ca}} = \frac{(\text{土壤}) ^{45}\text{Ca}}{\text{溶液} ^{45}\text{Ca}}$$

$$(\text{土壤}) \text{Ca} = \frac{(\text{土壤}) ^{45}\text{Ca}}{\text{溶液} ^{45}\text{Ca}} \times \text{溶液Ca (交换量)}$$

根据上述公式只要测定离心液中钙的浓度(EDTA滴定)和离心液的放射性强度,即可计算阳离子交换量, (土壤)⁴⁵Ca是从原始溶液放射性总强度减去离心液的放射性强度。

7-5.2 醋酸钠——火焰光度法(适用于石灰性土和盐碱土)

7-5.2.1 方法原理



用pH8.2 1N NaOAc处理土壤,使其为Na⁺饱和。洗除多余的NaOAc后,再以NH₄⁺将交换性Na⁺交换出来,测定Na⁺以计算交换量。

在操作程序中,用醇洗去多余的NaOAc时,交换性钠倾向于水解进入溶液而损失,因此洗涤过头将产生负误差;减少淋洗次数,则因残留交换剂而提高交换量。只有当两个误差互相抵消,才能得到良好的结果。试验证明,醇洗三次,一般可使误差达到最低值。

7-5.2.2 主要仪器 离心机,火焰光度计。

7-5.2.3 试剂

1. pH8.2 1N醋酸钠溶液:称取 136g CH₃COONa·3H₂O用蒸馏水溶解并稀释至 1000 ml。此溶液pH为 8.2。否则以NaOH或HOAc调节至pH8.2。

2. 异丙醇(99%)或乙醇(95%)。

3. pH7 1N NH_4OAc , 同7-2.2.2。

4. 钠标准溶液: 同7-3.3.1。

7-5.2.4 操作步骤 称取过1mm筛孔的风干土样4.00—6.00g(粘土4g, 砂土6g), 置50ml离心管中, 加pH8.2 1N NaOAc 33ml, 使各管重量一致, 塞住管口, 振荡5分钟后离心弃去清液(注1)。重复用 NaOAc 提取四次(注2)。然后以同样方法, 用异丙醇或乙醇洗涤样品3次, 最后一次尽量除尽洗涤液。

将上述土样加1N中性 NH_4OAc 33ml, 振荡5分钟(必要时用玻棒搅动), 离心, 将清液小心倾入100ml量瓶。按同样方法用 NH_4OAc 交换洗涤二次。收集的清液最后以 NH_4OAc 稀释定容至100ml刻度。用火焰光度计测定溶液中 Na^+ 浓度, 计算为每百克土的毫克当量数。

7-5.2.5 结果计算

$$\text{土壤交换量 (me/100g土)} = \frac{\text{ppmNa} \times V}{\text{烘干土样重} \times 23 \times 1000} \times 100$$

式中: ppmNa——从钠的标准曲线上, 查得的待测液ppm数;

V ——测定时定容的体积;

23——每毫克当量钠的毫克数;

1000——把微克换算成毫克数;

100——换算成每100g样品中的毫克当量数。

7-5.2.6 注释

(注1) 此步骤是石灰性土壤交换量测定, 用于盐碱土时, 由于该类土壤既含有石灰质又含易溶盐, 在交换前必须除去可溶盐。具体办法是: 于离心管中加入50℃左右的50%乙醇溶液数毫升, 搅拌样品, 离心后弃去清液, 反复数次至用 BaCl_2 检查清液仅有微量 BaSO_4 反应为止。

(注2) 用 NaOAc 溶液提取四次, 第四次提取的钙和镁已很少, 第四次提取液的pH为7.9—8.2表示提取过程已基本完成。

7-6 盐碱土交换量及交换性钠的测定

盐碱土是一个统称, 包括盐土、碱土与盐碱土。盐土主要测定盐分与交换量, 为土壤分类和农业利用提供基础。碱土则按钠饱和度为土壤的类型划分与改良提供依据, 因此测定交换性钠和交换量是必要的。有的盐土含有大量镁盐, 成为主要的危害因素, 需要测定交换性镁。总之, 应根据具体情况选择适当的测定项目。

盐碱土都是盐基饱和的土壤, 多数既含石灰质又含易溶盐。因此不仅需要避免和减小石灰质的溶解, 还应除去易溶盐类。

除去盐分, 不能用极性溶剂, 保证盐分以分子状态溶解, 以免参预离子交换作用。一般用>50%乙醇洗除易溶盐。

易溶盐除去后,石膏成分是又一个较为麻烦的问题。因此在选择交换剂时,应该兼顾避免石膏的溶解。表7-2 是石膏和石灰在几种交换剂中的溶解度。

表7-2 溶解度(g/L)

矿物成分	溶剂	纯水	pH8.2 1N NaOAc	pH8.2 0.4N NaOAc—0.1N NaCl (60%乙醇溶液)
石膏(CaSO_4)		0.209	2.108	0.394
石灰(CaCO_3)		0.105	0.075	0.200

根据石膏溶解度情况看出, pH8.2 0.4N NaOAc—0.1N NaCl的乙醇溶液特别适用于石膏盐土, 而pH8.2 1N NaOAc则更适用于普通石灰性土。由于盐碱土pH一般较高, 除测定交换性 $\text{Na}^+\text{Mg}^{2+}$ 之外, 不适于使用 NH_4^+ 作指示阳离子测定交换量, 以免挥发损失带来误差。

测定碱化土交换性钠的方法很多, 例如石膏-EDTA法, 石灰法, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 法等。这些方法都因为碱化土壤含有大量可溶性盐(特别是 Na_2CO_3)和在一些土壤中含有石膏等的干扰, 很难取得满意的测定结果。尽管不同的研究者围绕着如何解决这些干扰因素和限制条件, 而提出了种种的解决办法, 但是迄今为止, 碱化土壤交换性钠的测定还没有一个较为满意的方法。改进了的 NH_4OAc - NH_4OH 法和 CaCO_3 - CO_2 法制备的溶液用火焰光度法测定交换性钠, 克服了非交换性钙的干扰, 有快速可靠的优点。但是, 如何把交换性钠与非交换性钠完全分开仍是一个不易解决的问题。为了解决这个问题, 各测定方法都是采用一定浓度的酒精溶液等有机溶剂洗去样品中可溶性盐, 减少可溶性钠的干扰。

7-6.1 盐碱土交换量的测定(醋酸钠法)

7-6.1.1 方法原理 同7-5.2.1。

7-6.1.2 主要仪器 同7-5.2.2。

7-6.1.3 试剂

50% 乙醇: 取 95%乙醇(工业用品亦可, 但不可含 Na^+) 526ml, 加蒸馏水稀释至 1000ml (其余同7-5.2.3)。

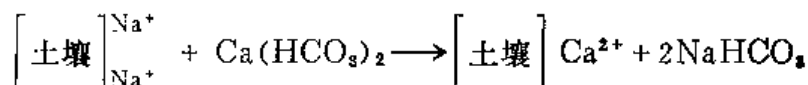
7-6.1.4 操作步骤 称取通过 1mm筛孔风干土样 5.00g, 加50℃左右的50%乙醇数毫升, 用倾泻法洗涤样品, 反复洗涤后将土样移入离心管中, 加热乙醇搅拌离心, 检查反复洗至离心后的清液中仅有微量 SO_4^{2-} 为止, 说明 Na_2SO_4 已洗净, 仅剩 CaSO_4 , 于测定无妨。以下操作同7-5.2.4。

结果计算同7-5.2.5。

7-6.2 交换性钠的测定

7-6.2.1 CaCO_3 - CO_2 交换——中和滴定法

7-6.2.1.1. 方法原理 在加有足量 CaCO_3 的土壤与水的分散体系中, 通入 CO_2 气体产生大量的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 并解离出 Ca^{2+} 与土壤吸附态 Na^+ 相互交换:



过量的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 与交换产物 NaHCO_3 在加热的情况下发生以下变化:



将干固体溶解过滤, 滤液中仅有 Na_2CO_3 残存。用标准酸滴定、计算交换性钠。

7-6.2.1.2 主要仪器 土壤交换性钠浸提装置如图7-2。

7-6.2.1.3 试剂

1. 10% BaCl_2 溶液: 称取 BaCl_2 10g溶于100ml蒸馏水中。
2. CaCO_3 粉: AR粉状试剂。
3. 10% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液: 称取 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 10g, 加蒸馏水100ml溶解。

4. 氨水: 1:1稀释。

5. CO_2 压缩气体。

6. 标准 H_2SO_4 : 0.0100 N H_2SO_4 。

7. 甲基橙0.1%水溶液。

8. 50%乙醇: 见7-6.1.3。

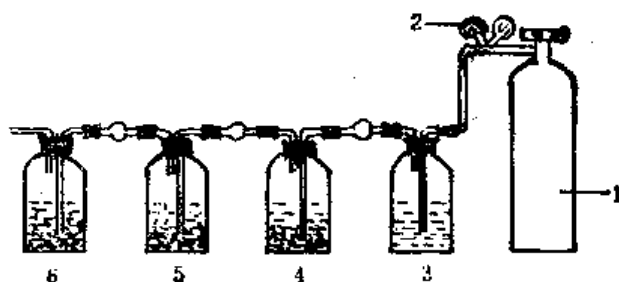


图7-2 土壤交换性钠浸提装置示意图

1. CO_2 气体钢瓶 2. 减压表 3. 洗气瓶 4、5、6. 样品瓶

7-6.2.1.4 操作步骤 称取通过1mm筛孔的风干土5.00—10.00g置于铺有细孔滤纸的漏斗中, 用50℃50%酒精淋洗(注1)。洗至滤出液仅有微量 SO_4^{2-} 反应为止(注2)。洗好的样品连同滤纸一起放入交换性钠提取装置的广口瓶内。加入分析纯 CaCO_3 粉使土壤中 CaCO_3 含量达到10%以上(若土壤原含 CaCO_3 已足够, 则不必另加)。准确加入蒸馏水300ml, 与 CO_2 压缩钢瓶连接, 通入 CO_2 气体3小时(注3), 每隔15分钟摇动瓶子一次。通入 CO_2 的强度以不断强烈鼓泡为好。通气毕, 脱离通气装置, 塞紧, 待土粒沉降, 使溶液澄清待用。

取出清液100ml于瓷蒸发皿中, 在水浴或砂浴上浓缩至10ml左右, 加10%碳酸铵10ml和1:1氨水2ml, 使 Ca^{2+} 形成 CaCO_3 沉淀。蒸干, 加入50℃50%酒精溶解沉淀(注4), 过滤入另一个蒸发皿内, 用少量酒精洗沉淀, 滤液再加入碳酸铵和氨水。如此沉淀、蒸干、溶解、过滤、洗涤反复处理2—3次直至溶液加入碳酸铵、氨水不再有 CaCO_3 沉淀为止。蒸干滤液, 残渣在130℃烘烤15分钟。取出后, 用热蒸馏水25ml溶解残渣。加入甲基橙2滴, 用0.100 N 标准酸滴定, 溶液由黄刚刚转为橙红色终点为止。同时做空白试验。

7-6.2.1.5 结果计算 (注5)

$$\text{交换性Na}^+(\text{me}/100\text{g土}) = \frac{(V - V_0) \times N \times 3}{\text{样品重}} \times 100$$

式中: V_0 和 V ——分别为空白和样品滴定时消耗标准酸的毫升数,

N ——标准酸浓度。

7-6.2.1.6 注释

(注1) 如果样品中含有石膏则不能被酒精洗去, 当提取时, 石膏被水溶解进入溶液, 在蒸干脱钙时, 硫酸钙与碳酸钠作用变成碳酸钙沉淀和中性硫酸钠, 这就使容量测定结果偏低。

用水浴加热酒精, 切勿直接用火加热。

(注2) 取最后滤出液2—3ml 于小试管中, 再加等量的蒸馏水使酒精浓度在30% 以下, 加 1:3 HCl酸化后滴入10% BaCl₂ 至只有微量混浊为止。

(注3) 通CO₂ 气体时, 将各瓶塞塞紧。启开钢瓶阀门和减压器旋钮时不可过猛, 保持适当气流, 使各个样品瓶中的气泡连续翻腾。摇动时用手指按紧瓶塞, 勿使冲开, 更不可使溶液冲到下一个样品瓶中。

(注4) 温热的50%酒精可溶Na₂CO₃而抑制CaCO₃的溶解, 样品有 MgCO₃ 或大量交换性镁时, 应将酒精浓度提高到60—70%以除去MgCO₃干扰。

(注5) 本法测定结果包括交换性钾。

7-6.2.2 NH₄OAc-NH₄OH 火焰光度法

7-6.2.2.1 方法原理 土壤经酒精和乙二醇酒精溶液先洗去水溶盐后, 用 pH9 的 NH₄OAc-NH₄OH溶液提取土壤吸收复合体上的交换性Na⁺用火焰光度计测定。

7-6.2.2.2 主要仪器 火焰光度计。

7-6.2.2.3 试剂

1.50%乙醇: 见7-6.1.3。

2.20%乙二醇—酒精溶液: 20ml乙二醇 (CP) 与 80ml无水酒精 (CP) 混合。

3.NH₄OAc—NH₄OH溶液 (pH9.0): 77.09g NH₄OAc(CP)加水溶解稀释至 1000 ml, 用浓氨水调节至pH9.0。

4.钠标准溶液: 称取分析纯 NaCl (105℃ 烘 4 小时) 2.5423g, 以 pH9NH₄OAc—NH₄OH 溶液溶解并稀释至 1000ml, 再用 NH₄OAc—NH₄OH 溶液稀释制成含 Na5, 10, 20, 30, 50ppm的系列标准溶液。

7-6.2.2.4 操作步骤 称取风干样品 (1mm) 2.00—5.00g (注1), 放在 50ml 烧杯中, 先用50℃50%酒精以倾泻法洗涤过滤2—3次, 然后把土样洗到铺有细孔滤纸的漏斗中, 继续用20%乙二醇—酒精溶液洗至没有Na⁺为止 (注2), 弃去滤液。经处理过的样品用pH9.0的NH₄OAc—NH₄OH溶液淋洗, 滤液盛于 100ml容量瓶中。洗至近刻度后定容 (注3)。溶液用火焰光度法测定Na。

7-6.2.2.5 结果计算 见7-5.2.5。

7-6.2.2.6 注释

(注1) 粘重土壤或碱化度高的土壤可称取2.00g, 砂质土壤称5.00g。

(注2) 可用电导检查(电导率须少于 $20\mu\text{S}/\text{cm}$)也可以用火焰光度法检查是否有钠。

(注3) 用少量多次的淋洗, 经试验洗到近100ml 已可将交换性Na交换完全。亦可用火焰光度法检查。

参 考 文 献

- [1] 于天仁, 张效年等, 电化学方法及其在土壤研究中的应用, 科学出版社, 100—154, 1982。
- [2] 于天仁等编著, 土壤的电化学性质及其研究方法, 科学出版社, 222—258, 1976。
- [3] 张守敬, 土壤化学, 农牧渔业部教育司、华南农业大学印发, 1984.10。
- [4] J. 勒弗戴主编, 灌溉土壤分析方法, 黄震华等译, 宁夏人民出版社, 163—178, 190—191, 1981。
- [5] L. M. 沃尔什, J. D. 比坦主编, 土壤测定与植物分析, 周鸣铮译, 53—64, 农业出版社, 1982。
- [6] P. R. Hesse, A Text Book of soil chemical Analysis, 19—44, 88—105, 1971。
- [7] Hinrich L. Bohm, Brian L. Mcneal, Soil chemistry, 144—156, 165—168, 202—210, 1979。
- [8] Kim H. Tah, Principles of soil chemistry 163—169, 181—187, 1982。
- [9] Mario Polemio and J. D. Rhoades, Determination Cation Exchange Capacity, A New procedure for Calcareous and gypsiferous soils, Soil Sci. Am. J., Vol 41, 1977。
- [10] Bower, C. A. et.al., Exchangeable Cation Analysis of saline and alkali soils, Soil Sci. Vol. 73, 251—261, 1952。
- [11] Shoemaker, H. E, Mclean, E. O, and Pratt, P. F., Proc. Soil Sci. Soc. Am., Vol 25, 274, 1961。
- [12] Ensminger, L. E, A modified method for determining base exchange capacity of Soils, Soil Sci, Vol 58, 425, 1944。

第八章 土壤水溶性盐的测定

8-1 概 述

土壤水溶性盐是盐碱土的一个重要属性，限制作物生长的障碍因素，我国盐碱土的分布范围很广，面积很大，类型繁多。在干旱、半干旱地区盐渍化土壤，以水溶性的氯化物和硫酸盐为主。滨海地区由于受海水浸渍，生成滨海盐土，所含盐分以氯化物为主。在我国南方（福建，广东，广西等省、区）沿海还分布着一种反酸盐土。

盐土中含有大量水溶性盐类，影响作物生长，同一浓度的不同盐分危害作物的程度也不一样，盐分中以碳酸钠的危害作用最大，增加土壤碱度和恶化土壤物理性质，使作物受害。其次是氯化物，氯化物中又以 $MgCl_2$ 的毒害作用较大，另外，氯离子和钠离子的作用也不一样。

土壤（及地下水）中水溶性盐的分析，是研究盐渍土盐分动态的重要方法之一，了解盐分、对种子发芽和作物生长的影响以及拟订改良措施都是十分必要的。土壤中水溶性盐分析一般包括pH、全盐量、阴离子（ Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 等）和阳离子（ Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）的测定，并常以离子组成作为盐碱土分类和利用改良的依据。

盐碱土是一种统称，包括盐土、碱土和盐碱土。美国农业部盐碱土研究室以饱和土浆电导率和土壤的pH与交换性钠为依据对盐碱土进行分类（表8—1），我国滨海盐土则以盐分总含量为指标进行分类（表8—2）。

在分析土壤盐分的同时，需要对地下水进行鉴定。当地下水矿化度达到2g/L时，土壤则比较容易盐渍化。所以地下水矿化度大小可以作为土壤盐渍化程度和改良难易的依据。

表 8—1 盐碱土几项分析指标

	饱和泥浆浸出液电导率 (mS/cm)	pH	交换性钠在交换量的百分数	水溶性钠占阳离子总量百分数
盐 土	> 4	< 8.5	< 15	< 50
盐 碱 土	> 4	< 8.5	> 15	> 50
碱 土	< 4	> 8.5	> 15	> 50

表 8—2 我国滨海盐土的分级标准

盐 分 总 含 量 (%)	盐 土 类 型
0.1—0.2	轻度盐化土
0.2—0.4	中度盐化土
0.4—0.6	强度盐化土
>0.6	盐 土

表 8—3 地下水矿化度的分级标准

类 别	矿 化 度 (g/L)	水 质
淡 水	< 1	优质水
弱 矿 化 水	1—2	可用于灌溉*
半 咸 水	2—3	一般不宜用于灌溉
咸 水	> 3	不宜用于灌溉

* 用于灌溉的水, 其电导率为 0.1—0.75mS/cm。

测定土壤全盐量可以用不同类型的电感探测器在田间直接进行, 如 4 联电极探针, 素陶多孔土壤盐分测定器以及其它电磁装置, 但要测定土壤盐分的化学组成, 则需要用土壤水浸出液进行。

8-2 土壤水溶性盐的提取 (1:1和5:1水土

比及饱和土浆浸出液的制备)

土壤水溶性盐的测定主要分为两步: (1) 水溶性盐的提取, (2) 测定浸出液中盐分浓度。制备盐渍土水浸出液的水土比例有多种, 例如 1:1, 2:1, 5:1, 10:1 和饱和土浆浸出液等。一般来讲, 水土比例愈大, 分析操作愈容易, 但对作物生长的相关性差。因此, 为了研究盐分对植物生长的影响, 最好在田间湿度情况下获得土壤溶液, 如果研究土壤中盐分的运动规律或某种改良措施对盐分变化的影响, 则可用较大的水土比 (5:1) 浸提水溶盐。

提取液中各种盐分的绝对含量和相对含量受水土比例的影响很大。有些成分随水分的增加而增加, 有些则相反。一般来讲全盐量是随水分的增加而增加。含石膏的土壤用 5:1 的水土比例提出来的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 数量是用 1:1 的水土比的 5 倍, 这是因为水的增加, 石膏的溶解量也增加, 又如含碳酸钙的盐碱土, 水的增加, Na^+ 和 HCO_3^- 的量也增加。 Na^+ 的增加是因为 CaCO_3 溶解, 钙离子把胶体上 Na^+ 置换下来的结果。5:1 的水土比浸出液中 Na^+ 量比 1:1 浸出液中大约大二倍。氯根和硝酸根变化不大。对碱化土壤来说, 用高的水土比

例浸提对 Na^+ 的测定影响较大,故1:1浸出液更适用于碱土化学性质分析方面的研究。

水土比例、振荡时间和提取方式对盐分的溶出量都有一定的影响。试验证明,如 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 和 CaSO_4 这样的中等溶性和难溶性盐,随着水土比例的增大和浸泡时间的延长,溶出量逐渐增大,致使水溶性盐的分析结果产生误差。为了使各地分析资料便于相互交流比较,必须采用统一的水土比例、振荡时间和提取方法,并在资料交流时应加以说明。

我国采用5:1浸提法较为普遍,在此重点介绍1:1, 5:1浸提法和饱和土浆浸提法,以便在不同情况下选择使用。

8-2.1 主要仪器

布氏漏斗(图8—1);巴斯德滤菌器抽滤两种装置(图8—2中A和B);改进的抽滤装置(图8—3)。

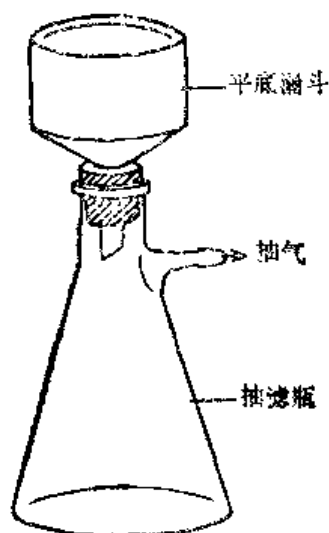


图 8—1 减压过滤装置

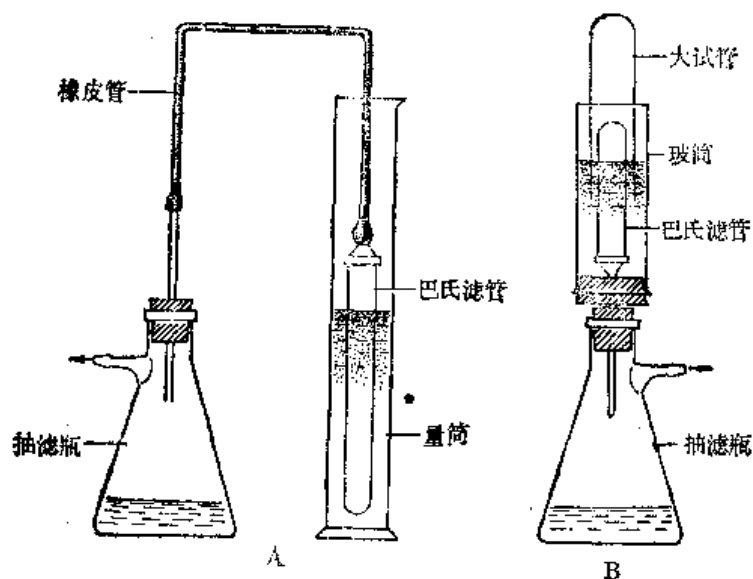


图 8—2 用巴斯德滤菌器抽滤的两种方式

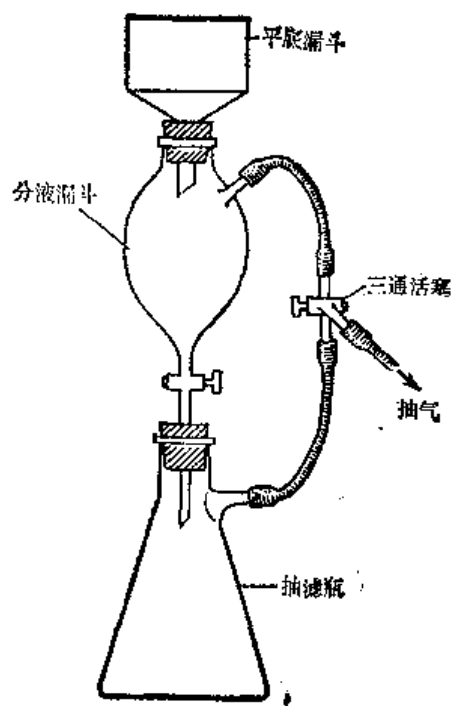


图 8—3 改进的抽滤装置

8-2.2 试 剂

0.1% (W/V) 六偏磷酸钠溶液: 称取 0.1g (NaPO_3)₆ 溶于水中。

8-2.3 操作步骤

(1) 1:1 水土比浸出液的制备: 称取通过 1mm 筛孔相当于 100.0g 烘干土的风干土, 例如风干土含水量为 3%, 则称取 103g 风干土放入 500ml 的三角瓶中, 加刚沸过的冷蒸馏水 97ml, 则水土比为 1:1。

盖好瓶塞, 在振荡机上振荡 15 分钟。

过滤, 用直径 11cm 的瓷漏斗过滤, 用密实的滤纸, 倾倒土液时应摇浑泥浆, 在抽气情况下缓缓倾入漏斗中心, 当滤纸全部湿润并与漏斗底部完全密接时再继续倒入土液, 这样可避免滤液浑浊。如果滤液浑浊应倒回重新过滤或弃去浊液。如果过滤需时间长, 用表玻璃盖上以防水分蒸发。

将清亮液收集在 250ml 细口瓶中, 每 25ml 加 0.1% 偏磷酸钠一滴, 储存在 4℃ 备用。

(2) 5:1 水土比浸出液的制备: 称取通过 1mm 筛孔相当于 40g 烘干土重的风干土, 放入 500ml 三角瓶中, 加水 200ml (如果土壤含水量大于 3% 时, 加水量应加以校正) (注 1, 2)。

盖好瓶塞, 在振荡机上振荡 3 分钟, 或用手摇荡 3 分钟 (注 3)。然后将布氏漏斗与抽气系统相连, 铺上与漏斗直径大小一致的紧密滤纸, 缓缓抽气, 使滤纸与漏斗紧贴, 先倒少量土液于漏斗中心使滤纸湿润并完全贴实在漏斗底上, 再将悬浊土浆缓缓倒入, 直至抽滤完毕。如果滤液开始浑浊应倒回重新过滤或弃去浊液。将清亮滤液收集备用 (注 4)。

如果遇到碱性土壤, 分散性很强或质地粘重的土壤, 难以得到清亮滤液时, 最好用素陶瓷中孔 (巴斯德) 吸滤管减压过滤 (图 8-2) (注 5), 或用改进的抽滤装置过滤 (图 8-3)。如用巴氏滤管过滤应加大土液数量, 过滤时可用几个吸滤瓶连结在一起 (图 8-4)。

(3) 饱和土浆浸出液的制备: 本提取方法长期不能得到广泛应用的主要原因是由于手工加水混合难于确定一个正确的饱和点, 重现性差, 特别是对于质地细的和含钠高的土壤, 要确定一个正确的饱和点是困难的。现介绍一种比较容易掌握的加水混合法, 操作步骤如下: 称取风干土样 (1mm) 20.0—25.0g, 用毛管吸水饱和法制成饱和土浆, 放在 105—110℃ 烘箱中烘干、称重。计算出饱和土浆含水量。

制备饱和土浆浸出液所需要的土样重与土壤质地有关, 一般制备 25—30ml 饱和土浆浸出液需要土样重: 壤质砂土 400—600g, 砂壤土 250—400g, 壤土 150—250g, 粉砂壤土和粘土 100—150g, 粘土 50—100g。根据此标准, 称取一定量的风干土样, 放入一个带盖的塑料杯中, 加入计算好的所需水量, 充分混合成糊状, 加盖防止蒸发。放在低温处过夜 (约 14—16 小时), 次日再充分搅和。将此饱和土浆在 4000rpm 速度下离心提取土壤溶液, 或移入预先铺有滤纸的砂芯漏斗或平瓷漏斗中 (用密实滤纸, 先加少量泥浆湿润滤纸, 抽气使滤纸紧贴在漏斗上, 继续倒入泥浆), 减压抽滤, 滤液收集在一个干净的瓶中, 加塞塞

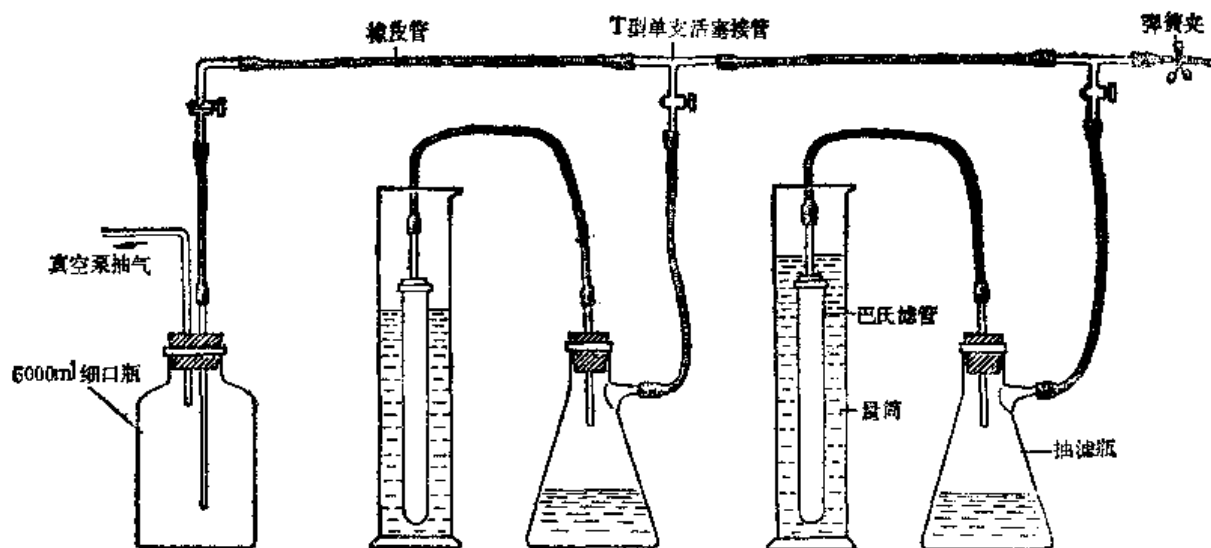


图 8—4 水溶性盐抽气过滤系统装置

紧，供分析用。浸出液的pH、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 和电导率应当立即测定。其余的浸出液，每25ml溶液加0.1%六偏磷酸钠溶液1滴，以防在静置时 CaCO_3 从溶液中沉淀。塞紧瓶口，留待分析用。

8-2.4 注 释

(注1) 水土比例大小直接影响土壤可溶性盐分的提取，因此提取的水土比例不要随便更改，否则分析结果无法对比。

(注2) 空气中的二氧化碳分压大小以及蒸馏水中溶解的二氧化碳都会影响碳酸钙、碳酸镁和硫酸钙的溶解度，相应地影响着水浸出液的盐分数量，因此，必须使用无二氧化碳的蒸馏水来提取样品。

(注3) 土壤可溶盐分浸提(振荡)时间问题，经试验证明，水土作用2分钟，即可使土壤中可溶性的氯化物，碳酸盐与硫酸盐等全部溶于水中，如果延长长时间，将有中溶性盐和难溶性盐(硫酸钙和碳酸钙等)进入溶液。因此，建议采用振荡3分钟立即过滤的方法，振荡和放置时间越长，对可溶性盐的分析结果误差也越大。

(注4) 待测液不可在室温下放置过长时间(一般不得超过一天)，否则，会影响钙、镁、碳酸根和重碳酸根的测定。可以将滤液储存4°C条件下备用。

(注5) 对于难以过滤的碱化度高或质地粘重的土壤可用巴氏滤管抽滤。巴氏滤管是用不同细度的陶瓷制成，其微孔大小分为6级。号数越大，微孔越小，土壤盐分过滤可用1G3或1G4。也有的巴氏滤管微孔大小分为粗、中、细三级，土壤盐分过滤可用粗号或中号。

过滤时可按照图8—2的两种装置之一进行。B图是巴氏滤管上套一个大试管，使抽滤瓶内经常保持低压以加速过滤。有时因粘土堵塞巴氏滤管微孔，使过滤减慢，这时可取出巴氏滤管，将管内滤液倾入抽滤瓶内，用打气球向管内打气加压，使吸附在管壁上的粘土呈壳状脱落下来，然后继续抽气过滤。

用过的巴氏滤管需要及时洗净,并用蒸馏水抽洗,除去微孔中盐分,或者将滤管倒装在抽滤瓶内,用水注入管内,向外抽洗以清除巴氏滤管微孔中堵塞的粘粒和盐分,以备下次再用。

8-3 土壤水溶性盐总量的测定

测定土壤水溶性盐总量有电导法和残渣烘干法。电导法比较简单方便、快速。残渣烘干法比较准确,但操作繁琐、费时,另外也可用阴阳离子总量相加计算。

8-3.1 电 导 法

8-3.1.1 原理 土壤水溶性盐是强电解质,其水溶液具有导电作用。以测定电解质溶液的电导为基础的分析方法,称为电导分析法。在一定浓度范围内,溶液的含盐量与电导率呈正相关。因此,土壤浸出液的电导率的数值能反映土壤含盐量的高低,但不能反映混合盐的组成。如果土壤溶液中几种盐类彼此间的比值比较固定时,则用电导率值测定总盐分浓度的高低是相当准确的。

将连接电源的两个电极插入土壤浸出液(电解质溶液)中,构成一个电导池。正负两种离子在电场作用下发生移动,并在电极上发生电化学反应而传递电子,因此电解质溶液具有导电作用。

根据欧姆定律,当温度一定时,电阻与电极间的距离(L)成正比与电极的截面积(A)成反比。

$$R = \rho \frac{L}{A}$$

式中R为电阻(欧姆), ρ 为电阻率。

当 $L = 1\text{cm}$, $A = 1\text{cm}^2$ 则 $R = \rho$,此时测得的电阻称为电阻率(ρ)。

溶液的电导是电阻的倒数,溶液的电导率(EC)则是电阻率的倒数。

$$EC = \frac{1}{\rho}$$

电导率的单位常用西门子/厘米(S/cm)。土壤溶液的电导率一般小于1个S/cm,因此常用mS/cm(毫西门子/厘米)表示。

两电极片间的距离和电极片的截面积是比较难以精确测量,一般可用标准KCl溶液(其电导率在一定温度下是已知的)求出电极常数(注1)。

$$\frac{EC_{KCl}}{S_{KCl}} = K$$

K为电极常数, EC_{KCl} 为标准KCl溶液(0.02N)的电导率(mS/cm), 18℃时 $EC_{KCl} =$

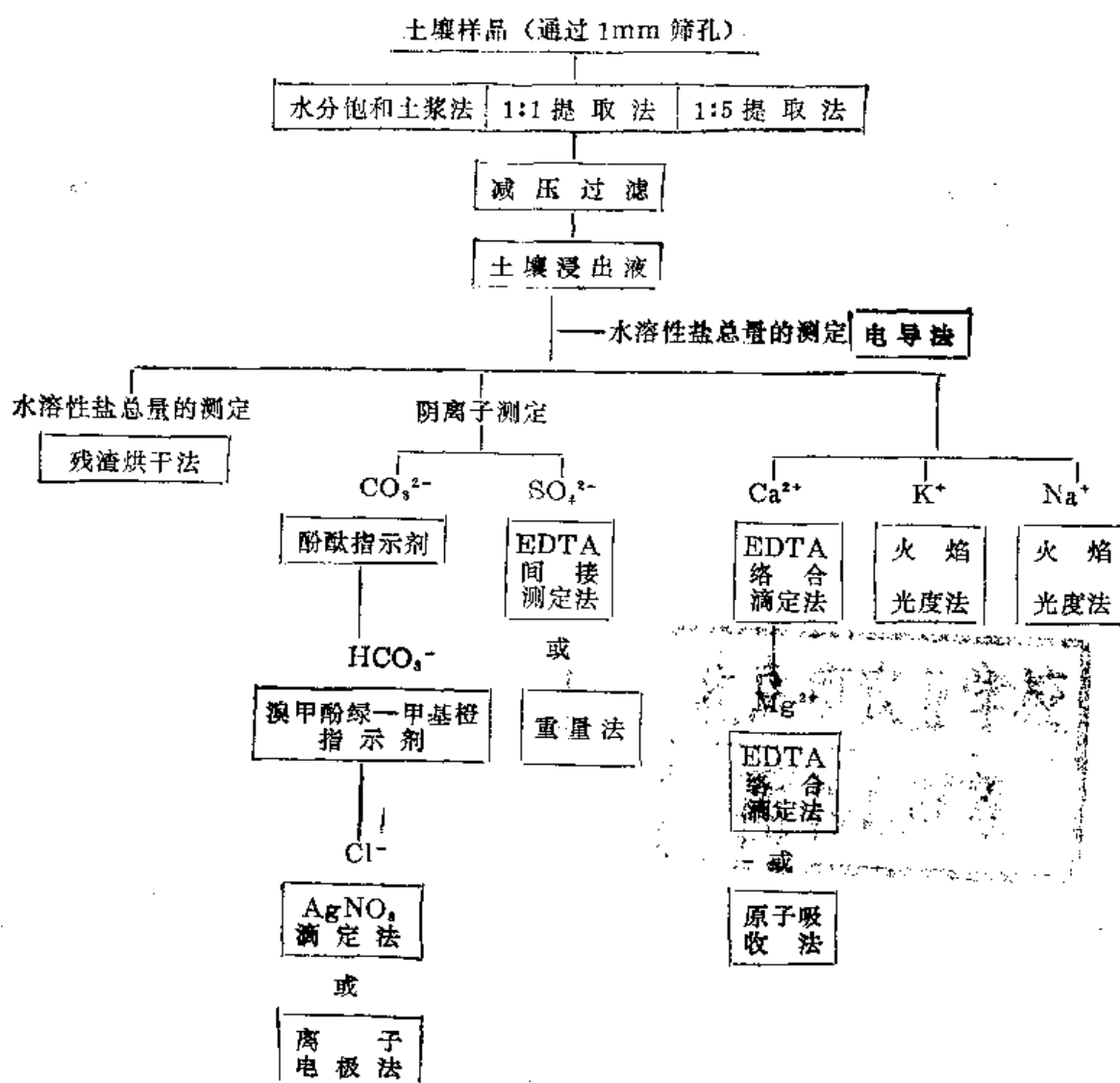


图 8—5 土壤水溶性盐分析次序图序

2.397mS/cm, 25℃时为 2.765mS/cm。 S_{KCl} 为同一电极在相同条件下实际测得的电导度值。那末, 待测液测得的电导度乘以电极常数就是待测液的电导率。

$$EC = KS$$

有些电导仪(如DDS-11A型)有电极常数调节装置, 可以直接读出待测液的电导率, 无需再考虑用电极常数进行计算结果。

8-3.1.2 仪器

1. 电导仪: 目前在生产科研应用较普遍的是DDS-11型, DDS-11A型等电导仪。此外还有适于野外工作需要的袖珍电导仪。

2. 电导电极: 一般多用上海光电仪器厂出售的260型电导电极。这种电极使用前后应浸在蒸馏水内, 以防止铂黑的惰化。如果发现镀铂黑的电极失灵, 可浸在10%的硝酸或盐酸中2分钟, 然后用蒸馏水冲洗再行测量。如情况无改善, 则应重镀铂黑, 将镀铂黑的电极

浸入王水中，电解数分钟，每分钟改变电流方向一次，铂黑即行溶解，铂片恢复光亮。用重铬酸钾浓硫酸的温热溶液浸洗，使其彻底洁净，再用蒸馏水冲洗。将电极插入100ml溶有3g氯化铂和0.02g醋酸铅配成的水溶液中，接在1.5V的干电池上电解10分钟，5分钟改变电流方向一次，就可得到均匀的铂黑层，用水冲洗电极，不用时浸在蒸馏水中。

8-3.1.3 试剂

1. 0.01*N*的氯化钾溶液：称取0.7456g干燥分析纯KCl溶于刚煮沸过的冷蒸馏水中，于25℃稀释至1L，贮于塑料瓶中备用。这一参比标准溶液在25℃时的电导率是1.412mS/cm。

2. 0.02*N*的氯化钾溶液：称取1.4911gKCl，同上法配成1L，则25℃时的电导率为2.765mS/cm。

8-3.1.4 操作步骤 吸取土壤浸出液或水样30—40ml，放在50ml的小烧杯中（如果土壤只用电导仪测定总盐量，可称取4g风干土放在25×200mm的大试管中，加水20ml，盖紧皮塞，振荡3分钟，静置澄清后，不必过滤，直接测定）。测量液体温度。如果测一批样品时，应每隔10分钟测一次液温，在10分钟内所测样品可用前后两次液温的平均温度或者在25℃恒温水浴中测定。将电极用待测液淋洗1—2次（如待测液少或不易取出时可用水冲洗，用滤纸吸干），再将电极插入待测液中，使铂片全部浸没在液面下，并尽量插在液体的中心部位。按电导仪说明书调节电导仪，测定待测液的电导度（S），记下读数。每个样品应重读2—3次，以防偶尔出现的误差。

一个样品测定后及时用蒸馏水冲洗电极，如果电极上附着有水滴，可用滤纸吸干，以备测下一样品继续使用。

8-3.1.5 结果计算

(1) 土壤浸出液的电导率 $EC_{25} = \text{电导度}(S_t) \times \text{温度校正系数}(f_t) \times \text{电极常数}(K)$ (注1)。

一般电导仪的电极常数值已在仪器上补偿，故只要乘以温度校正系数即可，不需要再乘电极常数。温度校正系数（ f_t ）可查附表5。粗略校正时，可按每增高1℃，电导度约增加2%计算。

当液温在17—35℃之间时，液温与标准液温25℃每差1℃，则电导率约增减2%，所以 EC_{25} 也可按下式直接算出。

$$EC_t = S_t \times K$$

$$EC_{25} = EC_t - [(t - 25^\circ\text{C}) \times 2\% \times EC_t]$$

$$= EC_t [1 - (t - 25^\circ\text{C}) \times 2\%]$$

$$= KS_t [1 - (t - 25^\circ\text{C}) \times 2\%]$$

(2) 标准曲线法计算土壤全盐量：从土壤含盐量%与电导率的相关直线或回归方程查算土壤全盐量%。

标准曲线的绘制：溶液的电导度不仅与溶液中盐分的浓度有关，而且也受盐分的组成的影响。因此要使电导度的数值能符合土壤溶液中盐分的浓度，那就必须预先用所测地

区盐分不同浓度的代表性土样若干个（如20个或更多一些）用残渣烘干法测得土壤水溶性盐总量%。再以电导法测其土壤溶液的电导度，换算成电导率（ EC_{25} ），在方格坐标纸上，以纵坐标为电导率，横坐标为土壤水溶性盐总量%，划出各个散点，将有关点作出曲线，或者计算出回归方程。

有了这条直线或方程就可以把同一地区的土壤溶液盐分用同一型号的电导仪测得其电导度，改算成电导率，查出土壤水溶性盐总量%。

（3）直接用土壤浸出液的电导率来表示土壤水溶性盐总量。

目前国内多采用5:1水土比例的浸出液作电导测定，不少单位正在进行浸出液的电导率与土壤盐渍化程度及作物生长关系的指标的研究和拟定。

美国用水饱和的土浆浸出液的电导率来估计土壤全盐量，其结果较接近田间情况，并已有明确的应用指标（表8—4），供参考。

表 8—4 土壤饱和浸出液的电导率与盐分%和作物生长关系

饱和浸出液 的电导率 EC_{25} (mS/cm)	盐 分 (%)	盐渍化程度	植 物 反 应
0—2	<0.1	非盐渍化土壤	对作物不产生盐害
2—4	0.1—0.3	盐 渍 化 土	对盐分极敏感的作物产量可能受到影响
4—8	0.3—0.5	中 度 盐 土	对盐分敏感作物产量受到影响，但对耐盐作物（苜蓿，棉花，甜菜，高粱，谷子）无多大影响
8—16	0.5—1.0	重 盐 土	只有耐盐作物有收成，但影响种子发芽，而且出现缺苗，严重影响产量。
>16	>1.0	极 重 盐 土	只有极少数耐盐植物能生长，如耐盐的牧草，灌木，树木等

表 8—5 0.02000 N KCl 标准溶液在不同温度下的电导度 (mS/cm)

t (°C)	电 导 度	t (°C)	电 导 度	t (°C)	电 导 度	t (°C)	电 导 度
11	2.043	16	2.294	21	2.553	26	2.819
12	2.093	17	2.345	22	2.606	27	2.873
13	2.142	18	2.397	23	2.659	28	2.927
14	2.193	19	2.449	24	2.712	29	2.981
15	2.243	20	2.501	25	2.765	30	3.036

8-3.1.6 注释

（注）电极常数K的测定：电极的铂片面积与距离不一定是标准的，因此必须测定电极常数K值。测定方法是：用电导电极来测定已知电导率的KCl标准溶液的电导度，即可算出该电极常数K值。不同温度时KCl标准溶液的电导率如表8—5所示。

$$\text{电极常数 } K = \frac{EC}{S}$$

式中：EC——KCl标准溶液的电导率；

S——测得KCl标准溶液的电导度；

8-3.2 残渣烘干法

8-3.2.1 原理 吸取一定量的土壤浸出液放在瓷蒸发皿中，在水浴上蒸干，用过氧化氢 (H_2O_2) 氧化有机质，然后在 $105-110^{\circ}C$ 烘箱中烘干，称重，即得烘干残渣重。

8-3.2.2 试剂 15%过氧化氢溶液。

8-3.2.3 操作步骤 吸收 1:5 土壤浸出液或水样 20—50ml (根据盐分多少取样，一般应使盐分重量在 0.02—0.2g 之间) (注1) 放在 100ml 已知烘干重量的瓷蒸发皿中，在水浴上蒸干，不必取下蒸发皿，用滴管沿皿周围滴加 15% H_2O_2 ，使残渣湿润，继续蒸干，如此反复用 H_2O_2 处理，使有机质完全氧化为止，此时干残渣全为白色 (注2)，蒸干后将残渣和皿放在 $105-110^{\circ}C$ 烘箱中烘干 1—2 小时，取出冷却，用分析天平称重，记下重量。将蒸发皿和残渣再次烘干半小时，取出放在干燥器中冷却。前后两次重量之差不得大于 1mg (注3)。

8-3.2.4 结果计算

$$\text{土壤水溶性盐总量\%} = \frac{\text{干残渣重 (g)}}{\text{相当烘干土重}} \times 100$$

8-3.2.5 注释

(注1) 吸取待测液的数量，应以盐分的多少而定，如果含盐量 $>0.5\%$ ，则吸取 25ml，含盐量 $<0.5\%$ ，则吸取 50ml 或 100ml。保持盐分量在 0.02—0.2g 之间。

(注2) 加过氧化氢去除有机质时，只要达到使残渣湿润即可，这样可以避免由于过氧化氢分解时泡沫过多，使盐分溅失，因而必须少量多次地反复处理，直至残渣完全变白为止。但溶液中有铁存在而出现黄色氧化铁时，不可误认为是有机质的颜色。

(注3) 由于盐分 (特别是镁盐) 在空气中容易吸水，故应在相同的时间和条件下冷却称重。

8-3.3 用阳离子和阴离子总重计算土壤或水样中的总盐量

$$\text{土壤水溶性盐总量\%} = \text{八个离子重量 (\%)} \text{之和}$$

8-4 阳离子的测定

土壤水溶性盐中的阳离子一般包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 。目前 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的测定中普遍应用的是 EDTA 络合滴定法。它可不经分离而同时测定钙、镁含量，符合准确和快速分析的要求。近年来广泛应用原子吸收光谱法也是测定钙和镁的好方法。 K^+ 、 Na^+ 目前普遍使用的方法是火焰光度法。

8-4.1 钙和镁的测定——EDTA 滴定法

8-4.1.1 原理 EDTA 能与许多金属离子 Mn 、 Cu 、 Zn 、 Ni 、 Co 、 Ba 、 Sr 、 Ca 、 Mg 、 Fe 、 Al 等起络合反应，形成微离解的无色稳定性络合物。

但在土壤水溶液中除 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 外,能与EDTA络合的其它金属离子的数量极少,可不考虑。因而可用EDTA在pH10时直接测定 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的数量。

干扰离子加掩蔽剂消除,待测液中 Mn 、 Fe 、 Al 等金属含量多时,可加三乙醇胺掩蔽。1:5 的三乙醇胺溶液 2ml 能掩蔽 5—10mg Fe 、10mg Al 、4mg Mn 。

当待测液中含有大量 CO_3^{2-} 或 HCO_3^- 时,应预先酸化,加热除去 CO_2 ,否则用 NaOH 溶液调节待测溶液 pH 到 12 以上时会有 CaCO_3 沉淀形成,用EDTA滴定时,由于 CaCO_3 逐渐离解而使滴定终点拖长。

当单独测定 Ca 时,如果待测液含 Mg^{2+} 超过 Ca^{2+} 的 5 倍,用EDTA滴定 Ca^{2+} 时应先稍加过量的EDTA,使 Ca^{2+} 先和EDTA络合,防止碱化时形成的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀对 Ca^{2+} 吸附。最后再用 CaCl_2 标准溶液回滴过量EDTA。

单独测定 Ca 时,使用的指示剂有紫尿酸铵,钙指示剂 (NN) 或酸性铬蓝K等。测定 Ca 、 Mg 含量时使用的指示剂有铬黑T,酸性铬蓝K等。

8-4.1.2 主要仪器

1. 磁搅拌器。
2. 10ml 半微量滴定管。

8-4.1.3 试剂

1. 4N的氢氧化钠溶液:溶解 40g 氢氧化钠于水中,稀释至 250ml,贮塑料瓶中备用。
2. 铬黑T指示剂:溶解 0.2g 铬黑T于 50ml 甲醇中,贮于棕色瓶中备用,此液每月配制一次。或者溶解 0.2g 铬黑T于 50ml 二乙醇胺中,贮于棕色瓶,这样配制的溶液比较稳定,可用数月。或者称 0.5g 铬黑T与 100g 干燥分析纯 NaCl 共同研细,贮于棕色瓶中,用毕即刻盖好,可长期使用。

3. 酸性铬蓝K + 萘酚绿B混合指示剂 (KB指示剂):称取 0.5g 酸性铬蓝K和 1g 萘酚绿B与 100g 干燥分析纯 NaCl 共同研磨成细粉,贮于棕色瓶中或塑料瓶中,用毕即刻盖好。可长期使用。或者称取酸性铬蓝K 0.1g,萘酚绿B 0.2g,溶于 50ml 水中备用,此液每月配制一次。

4. 浓 HCl (三级)。

5. 1:1 HCl (三级):取 1 份盐酸加 1 份水。

6. 其他如 pH10 缓冲溶液;0.01M Ca 标准溶液;0.01MEDTA二钠盐标准溶液。均同 7-3.2.2.2 中试剂 1, 2, 3。

8-4.1.4 操作步骤

1. 钙的测定:吸取土壤浸出液或水样 10—20ml (含 Ca 0.02—0.2me) 放在 150ml 烧杯中,加 1:1 HCl 2 滴,加热 1 分钟,除去 CO_2 ,冷却,将烧杯放在磁搅拌器上,杯下垫一张白纸,以便观察颜色变化。

给此液中加 4N 的 NaOH 3 滴中和 HCl ,然后每 5ml 待测液再加 1 滴 NaOH 和适量 K-B 指示剂,搅动以便 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀。

用EDTA标准溶液滴定,其终点由紫红色至蓝绿色。当接近终点时,应放慢滴定速度,约5—10秒钟加1滴。如果无磁搅拌器时应充分搅动,谨防滴定过量,否则将会得不到准确终点。记下EDTA用量 (V_1)。

2. CaMg 含量的测定: 吸取土壤浸出液或水样 10—20ml (每份含Ca和Mg 0.02—0.2 me) 放在 150ml 的烧杯中, 加 1:1HCl 2 滴摇动, 加热至沸 1 分钟, 除去 CO_2 , 冷却。加 3.5ml pH10 缓冲液, 加 1—2 滴铬黑 T 指示剂, 用EDTA 标准溶液滴定, 终点颜色由深红色到天蓝色, 如加 KB 指示剂则终点颜色由紫红变成蓝绿色, 消耗EDTA量 (V_2)。

8-4.1.5 结果计算

$$\text{土壤中 } \text{Ca}^{2+} (\text{me}/100\text{g}) = \frac{V_1 \times M \times 2}{V} \times 100 \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中 } \text{Ca}^{2+} \% = \frac{V_1 \times M \times 2}{V} \times 100 \times \frac{\text{Ca}}{2000} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中 } \text{Mg}^{2+} \text{me}/100\text{g} = \frac{(V_2 - V_1) M \times 2}{V} \times 100 \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中 } \text{Mg}^{2+} \% = \frac{(V_2 - V_1) \times M \times 2}{V} \times 100 \times \frac{\text{Mg}}{2000} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

式中: V_1 ——滴定 Ca^{2+} 时所用的 EDTA ml 数;

V_2 ——滴定 Ca^{2+} Mg^{2+} 含量时所用的 EDTA 毫升数;

M ——EDTA的克分子浓度;

V ——吸取土壤浸出液的体积 (ml);

2——为克分子浓度换算为当量浓度的系数。

8-4.2 钙和镁的测定——原子吸收分光光度法

8-4.2.1 主要仪器 原子吸收分光光度计 (附 Ca、Mg 空心阴极灯)

8-4.2.2 试剂

1. 5% $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (SP) 溶液;
2. 100ppmCa 标准溶液;
3. 25ppmMg 标准溶液;

以上试剂均同 7-3.2.1.2。

将以上这两种标准溶液配制成 Ca-Mg 混合标准溶液系列, 含 CaO—20ppm, MgO—1.0ppm, 最后应含有与待测液相同浓度的 HCl 和 LaCl_3 。

8-4.2.3 操作步骤 吸取一定量的土壤浸出液于 50ml 量瓶中, 加 5% LaCl_3 溶液 5ml, 用去离子水定溶。在选择工作条件的原子吸收分光光度计上分别在 422.7nm (Ca) 及 285.2nm (mg) 波长处测定吸收值。可以用自动进样系统或手控进样, 读取记录标准溶

液和待测液的结果。并在标准曲线上查出待测液的测定结果。在批量测定中, 应按照规定时间间隔用标准溶液校正仪器, 以保证测定结果的正确性。

8-4.2.4 结果计算

$$\text{土壤Ca\%} = \text{测定液ppm} \times \frac{50}{V} \times 10^{-4} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{Ca me/100g} = \text{Ca\%} \times \frac{1000}{20.0}$$

$$\text{土壤Mg\%} = \text{测定液ppm} \times \frac{50}{V} \times 10^{-4} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{Mg me/100g} = \text{Mg\%} \times \frac{1000}{12.2}$$

式中: V ——吸取土壤浸出液毫升数;

20和12.2——Ca和Mg的当量值。

8-4.3 K和Na的测定——火焰光度法

8-4.3.1 方法原理 K、Na元素通过火焰燃烧容易激发而放出不同能量的谱线, 用火焰光度计测示出来, 以确定土壤溶液中的K、Na含量。关于火焰光度计的构造原理和使用方法和干扰等参看本书19-1。为抵销K、Na二者的相互干扰, 可以把K、Na配成混合标准溶液, 而待测液中Ca对K干扰不大, 而对Na影响较大。当Ca达400ppm对K测定无影响, 而Ca在20ppm时对Na就有干扰, 可用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 抑制Ca的激发减少干扰, 其它 Fe^{3+} 200ppm, Mg^{2+} 100ppm, Al^{3+} 500ppm时对K、Na测定皆无干扰, 在一般情况下(特别是水浸出液)上述元素均未达到此限。

8-4.3.2 仪器 火焰光度计。

8-4.3.3 试剂

1. 约0.1N硫酸铝溶液: 称取 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 34g或 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 66g溶于水中, 稀释至1L。

2. K标准溶液: 称取在105℃烘干4—6小时的分析纯KCl 1.9069g溶于水中, 定容成1000ml, 则含K为1000ppm, 吸取此液100ml, 定容成1000ml, 则得100ppm K标准液。

3. Na标准溶液: 称取在105℃烘干4—6小时的分析纯NaCl 2.542g溶于水中, 定容成1000ml, 则含Na为1000ppm。吸取此液250ml定容成1000ml则得250ppm Na标准液。

将K、Na两标准溶液按照需要可配成不同浓度和比例的混合标准溶液(如将K 100ppm和Na 250ppm标准液等量混合则得K 50ppm和Na 125ppm的混合标准溶液, 贮在塑料瓶中备用)。

8-4.3.4 操作步骤 火焰光度计的安装、检查、调试、测试等参看本书 9—1 火焰光度计使用一节。

吸取土壤浸出液 10—20ml, 放入 50ml 量瓶中, 加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 1ml, 定容。然后在火焰光度计上测试 (每测一个样品都要用水或被测液充分吸洗喷雾系统), 记录检流计读数, 在标准曲线上查出它们的浓度。

标准曲线的制作: 吸取 K、Na 混合标准溶液 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20ml, 分别移入 9 个 50ml 的量瓶中, 加 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 1ml, 定容, 则分别含 K 为 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20ppm 和含 Na 为 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50ppm。

用上述系列标准溶液, 在火焰光度计上用各自的滤光片分别测出 K 和 Na 在检流计上的读数。以检流计读数作为纵坐标, 以浓度 (ppm) 作为横坐标, 在直角坐标纸上绘出 K、Na 的标准曲线。

8-4.3.5 结果计算 水样中 K 或 Na 的含量 (ppm) = 待测液的 ppm (K 或 Na 的) $\times \frac{50}{V}$

$$\text{土壤中 K\% 或 Na\%} = \text{待测液 ppm (K 或 Na)} \times \frac{50}{V} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 10^{-4}$$

式中: V ——所吸取待测液 ml 数。

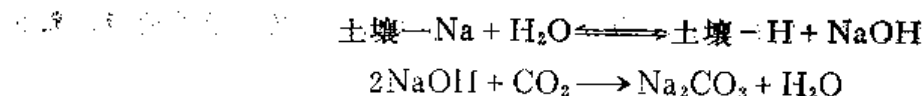
8-5 阴离子的测定

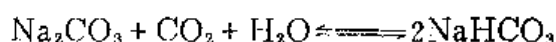
在盐土分类中, 常用阴离子的种类和含量进行划分, 所以在盐土的化学分析中, 须进行阴离子的测定。在阴离子分析中除 SO_4^{2-} 外, 多采用半微量滴定法。 SO_4^{2-} 测定的标准方法是 BaSO_4 重量法, 但常用的是比浊法, 或半微量 EDTA 络合滴定法或差减法。

8-5.1 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的测定——双指示剂滴定法

在盐土中常有大量 HCO_3^- , 而在盐碱土或碱土中不仅有 HCO_3^- , 也有 CO_3^{2-} 。在盐碱土或碱土中 OH^- 很少发现, 但在地下水或受污染的河水会有 OH^- 存在。

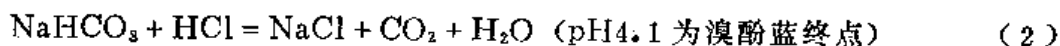
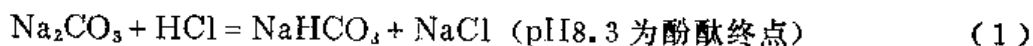
在盐土或盐碱土中由于淋洗作用而使 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 在土壤下层形成 CaCO_3 和 MgCO_3 或者 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉淀, 致使土壤上层 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 减少, $\text{Na}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ 比值增大, 土壤胶体对 Na^+ 的吸附增多, 这样就会导致碱土的形成, 同时土壤中就会出现 CO_3^{2-} 。这是因为土壤胶体吸附的钠水解形成 NaOH , 而 NaOH 又吸收土壤空气中的 CO_2 形成 Na_2CO_3 之故。





因而 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 是盐碱土和碱土中的重要成分。

8-5.1.1 原理 土壤水浸出液的碱度主要决定于碱金属和碱土金属的碳酸盐及重碳酸盐。溶液中同时存在碳酸根和重碳酸根时，可以应用双指示剂进行滴定。



由标准酸的两步用量可分别求得土壤中 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 的含量。滴定时标准酸如果采用 H_2SO_4 ，则滴定后的溶液可以继续测定 Cl^- 的含量。对于质地粘重，碱度较高或有机质含量高的土壤，会使溶液带有黄棕色，终点很难确定，可采用电位滴定法。

8-5.1.2 试剂

1. 0.5% (W/V) 酚酞指示剂：称取酚酞指示剂 0.5g，溶于 100ml 60% 的乙醇中。
2. 0.1% 溴酚蓝 (Bromophenol blue) 指示剂：称取溴酚蓝 0.1g 在少量 95% 酒精中研磨溶解，然后用酒精稀释至 100ml。
3. 0.01N 的硫酸标准溶液：量取 2.8ml 的浓 H_2SO_4 （比重 1.84），加水至 1L，将此溶液再稀释 10 倍，再用标准硼砂标定其准确浓度。

8-5.1.3 操作步骤 吸取两份 10—20ml 土水比为 1:5 的土壤浸出液，放入 100 ml 的烧杯中。

把烧杯放在磁搅拌器上开始搅拌，或用其他方式搅拌加酚酞指示剂 1—2 滴（每 10ml 加指示剂 1 滴），如果有紫红色出现，即示有碳酸盐存在，用 H_2SO_4 标准溶液滴定至浅红色刚一消失即为终点，记录所用 H_2SO_4 溶液的毫升数 (V_1)。

溶液中再加溴酚蓝指示剂 1—2 滴（每 5ml 加指示剂 1 滴）。在搅拌中继续用标准 H_2SO_4 滴定至终点，由蓝紫色刚褪去，记录加溴酚蓝指示剂后滴定所用 H_2SO_4 溶液的 ml 数 (V_2)。

8-5.1.4 结果计算

$$\text{土壤中 } \text{CO}_3^{2-} \text{ 含量 (me/100g 土)} = \frac{2V_1 \times N}{V} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100$$

$$\text{土壤 } \text{CO}_3^{2-} \text{ 含量 (\%)} = \text{土壤 } \text{CO}_3^{2-} \text{ me/100g} \times 0.0300$$

$$\text{土壤中 } \text{HCO}_3^- \text{ 含量 (me/100g 土)} = \frac{(V_2 - 2V_1) N}{V} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100$$

$$\text{土壤 } \text{HCO}_3^- \text{ 含量 \%} = \text{土壤 } \text{HCO}_3^- \text{ me/100g} \times 0.0610$$

式中： V_1 ——酚酞指示剂达终点时消耗的 H_2SO_4 毫升数，此时碳酸盐只是半中和，故 $2 \times V_1$ ；

V_2 ——溴酚蓝为指示剂达终点时消耗的 H_2SO_4 ml 数；

N —— H_2SO_4 标准溶液的当量；

V ——滴定时吸取浸出液或水样的体积 (ml 数)；

$\frac{\text{水}}{\text{土}}$ ——提取盐分所用的水土比,

0.0300 和 0.0610——分别为 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 每毫克当量重 (g)。

8-5.2 Cl^- 的测定

土壤中普遍都含有 Cl^- , 它的来源有许多方面, 但在盐碱土中它的来源主要是含氯矿物的风化, 地下水的供给, 海水浸漫等方面。由于 Cl^- 在盐土中含量很高, 有时高达水溶性总盐量的 80% 以上, 所以常被用来表示盐土的盐化程度, 作为盐土分类和改良的主要参考指标。因而盐土分析中 Cl^- 是必须测定的项目之一, 甚至有些情况下只测定 Cl^- 就可判断盐化程度。

以二苯卡贝肼为指示剂的硝酸汞滴定法和以 K_2CrO_4 为指示剂的硝酸银滴定法 (莫尔法), 都是测定 Cl^- 离子的好方法。前者滴定终点明显, 灵敏度较高, 但需调节溶液酸度, 手续较繁。后者应用较广, 方法简便快速, 滴定在中性或微酸性介质中进行, 尤适用于盐渍化土壤中 Cl^- 测定, 待测液如有颜色可用电位滴定法。氯离子选择性电极法也被广泛使用。

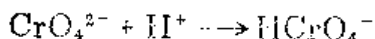
8-5.2.1 AgNO_3 滴定法

8-5.2.1.1 原理 用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^- 是以 K_2CrO_4 为指示剂, 其反应如下:

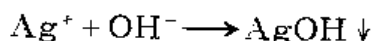


AgCl 和 Ag_2CrO_4 虽然都是沉淀, 但在室温下, AgCl 的溶解度 ($1.5 \times 10^{-8} \text{g/L}$) 比 Ag_2CrO_4 的溶解度 ($2.5 \times 10^{-2} \text{g/L}$) 小, 所以当溶液中加入 AgNO_3 时, Cl^- 首先与 Ag^+ 作用形成白色 AgCl 沉淀, 当溶液中 Cl^- 全被 Ag^+ 沉淀后, 则 Ag^+ 就与 K_2CrO_4 指示剂作用, 形成棕红色的 Ag_2CrO_4 沉淀, 此时即达终点。

用 AgNO_3 滴定 Cl^- 时应在中性溶液中进行, 因为在酸性环境中会发生如下反应:



因而降低了 K_2CrO_4 指示剂的灵敏性, 如果在碱性环境中则:



而 AgOH 饱和溶液中的 Ag^+ 浓度比 Ag_2CrO_4 饱和液中的为小, 所以 AgOH 将先于 Ag_2CrO_4 沉淀出来, 因此, 虽达 Cl^- 的滴定终点而无棕红色沉淀出现, 这样就会影响 Cl^- 的测定。所以用测定 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 以后的溶液进行 Cl^- 的测定比较合适。在黄色光下滴定, 终点更易辨别。

如果从苏打盐土中提出的浸出液颜色发暗不易辨别终点颜色变化时, 可用电位滴定法代替。

8-5.2.1.2 试剂

1. 5%的铬酸钾指示剂: 溶解 5g K_2CrO_4 于大约 75ml 水中, 滴加饱和的 $AgNO_3$ 溶液, 直到出现棕红色 Ag_2CrO_4 沉淀为止, 在避光放置 24 小时, 倾清或过滤除去 Ag_2CrO_4 沉淀, 将清液稀释至 100ml, 贮在棕色瓶中备用。

2. 0.025N 硝酸银标准溶液: 溶解 4.2468g 于 105°C 烘干的 $AgNO_3$ 于水中, 稀释至 1L。必要时用 0.01N KCl 溶液标定其准确浓度。

8-5.2.1.3 操作步骤 用滴定碳酸盐和重碳酸盐以后的溶液继续滴定 Cl^- 。如果不用这个溶液, 可另取两份新的土壤浸出液, 用饱和 $NaHCO_3$ 溶液或 0.1N H_2SO_4 溶液调至酚酞指示剂红色褪去。

每 5ml 溶液加 K_2CrO_4 指示剂 1 滴, 在磁搅拌器上, 用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定。无磁搅拌器时, 滴加 $AgNO_3$ 时应随时搅拌或摇动, 直到刚好出现棕红色沉淀不再消失为止。

8-5.2.1.4 结果计算

$$\text{土壤中 } Cl^- \text{ 含量 (me/100g 土)} = \frac{N \times V}{\text{吸取浸出液毫升数}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100$$

$$\text{土壤 } Cl^- \text{ 含量 (\%)} = \text{土壤 } Cl^- \text{ (me/100g)} \times \frac{35.45}{1000}$$

式中: V ——消耗 $AgNO_3$ 标准液 ml 数;

N —— $AgNO_3$ 当量浓度;

35.45—— Cl^- 的克当量重量 (g)。

8-5.2.2 氯离子选择电极直接测定法 氯离子选择电极直接测定法的优点是能够快速简便、准确、经济。特别适用于批量样品分析。

8-5.2.2.1 原理 氯离子电极 (Orion 94—17B 型) 是一种用环氧物质粘合的膜电极, 当这种电极膜与溶液中 Cl^- 接触时, 通过膜就产生电极电位, 这种电位配合一个恒定的参比电位, 则可以用 pH/mV 电位计或离子计显示出来。测得的电位大小是与溶液中的 Cl^- 有效浓度成比例。同样符合能氏 (Nernst) 公式:

$$E = E_0 - S \log a_{Cl^-} \quad (\text{其原理详见本书 19—3})$$

从测得电动势, 即可求得 Cl^- 浓度。

8-5.2.2.2 仪器

1. pH/mV 电位计或离子计。
2. Cl^- 选择电极。
3. 磁搅拌器。
4. 双盐桥甘汞电极。
5. 擦磨电极膜的磨光带 (清洁电极膜用)。

8-5.2.2.3 试剂

1. 蒸馏水或去离子水配制试剂用
2. 离子强度调节液 (ISA)—5M $NaNO_3$: 称取 42.5g 分析纯 $NaNO_3$ 用水溶成 100ml。

3. Cl^- 标准溶液: 称取 5.84g 烘干的分析纯 NaCl , 用水溶解成 1000ml, 则得 0.1 $M\text{Cl}^-$ 标准液。吸取此液 28.2ml, 用水定容成 100ml 或者称取 1.65g NaCl 用水溶解成 1000 ml, 则得 1000ppm 的 Cl^- 标准液。

4. 双盐桥甘汞电极外室填充液: 10% KNO_3 溶液。

8-5.2.2.4 操作步骤

1. 电极功能检查: 取 100ml 水放入 150ml 烧杯中, 加 2ml ISA 放在磁搅拌器上, 加 0.1 $M\text{Cl}^-$ 标准液 1ml, 充分搅动, 插入电极, 显示稳定后记录。再加 0.1 $M\text{Cl}^-$ 标准液 10 ml 充分搅动, 读数记录 mV, 前后两次读数之差在 20—25℃ 时为 $57 \pm 2\text{mV}$ 。如果不在此范围, 应查明原因后再用。

2. 标准曲线的测绘: 吸取 0.1 M 或 1000ppm 的 Cl^- 标准液 10ml, 移入 100ml 量瓶中用水定容则得 $10^{-2}M$ 或 100ppm 的 Cl^- 标准液。

再连续稀释配制 $10^{-3}M$ 、 $10^{-4}M$ 或 10ppm 标准液。各取 50ml 分别放在 100ml 烧杯中加 1ml ISA, 充分搅动, 然后由低浓度到高浓度逐个测定其电位值 mV, 换测时电极用水淋洗并吸干。在 4-环半对数坐标纸上绘制曲线, 以直角坐标表示电位值 mV, 以对数坐标表示 Cl^- 的浓度。

3. 待测液 Cl^- 浓度的测定: 取 25 或 50ml 土壤待测液放在 100ml 烧杯中, 加离子强度调节液, 以每 50ml 待测液加 1ml 的比例加入, 充分搅动, 插入电极, 当显示稳定后, 读数记录。在标准曲线上查出待测液浓度。每测定 2 小时后, 检查一次电极电位的变动情况, 可将电极插入 $10^{-3}M$ 或 100ppm 的标准液中, 如果测得的 mV 与原来值之差超过 0.5mV 或者室温改变则应重新测绘标准曲线。

8-5.2.2.5 结果计算

$$\text{土壤中 } \text{Cl}^- (\text{me}/100\text{g}) = \text{待测液 } M \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100$$

$$\text{土壤中 } \text{Cl}^- (\%) = \text{Cl}^- (\text{me}/100\text{g}) \times 0.0355$$

$$\text{土壤中 } \text{Cl}^- (\text{ppm}) = \text{待测液 ppm} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中 } \text{Cl}^- (\%) = \text{待测液 ppm} \times 10^{-4} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

式中: 待测液 M 或 ppm 是由标准曲线求得;

0.0355 是每毫克当量 Cl^- 的重量。

8-5.3 SO_4^{2-} 的测定

在干旱地区的盐土中易溶性盐往往以硫酸盐为主。硫酸根分析是水溶性盐分分析中比较麻烦的一个项目, 经典方法是硫酸钡沉淀称重法, 但由于手续繁琐而妨碍了它的广泛使用。近几十年来, 滴定方法的发展, 特别是 EDTA 滴定方法的出现有取代重量法之势。

硫酸钡比浊测定 SO_4^{2-} 虽然快速、方便,但易受沉淀条件的影响,结果准确性差。硫酸—联苯胺比浊法虽然精度差,但作为野外快速测定硫酸根还是比较方便的。用铬酸钡测定 SO_4^{2-} ,可以用硫代硫酸钠滴定法,也可以用 CrO_4^{2-} 比色法,前者比较麻烦,后者较快速,但精确度较差,四羟基醌(二钠盐)可以快速测定 SO_4^{2-} 。四羟基醌(二钠盐)是一种 Ba^{2+} 的指示剂,在一定条件下,四羟基醌与溶液中的 Ba^{2+} 形成红色络合物。所以可用 BaCl_2 滴定来测定 SO_4^{2-} ,也可用 Pb^{2+} 选择电极电位滴定法测定 SO_4^{2-} 或者用差减法计算出 SO_4^{2-} 量。

下面介绍EDTA间接络合滴定法和 BaSO_4 重量法。

8-5.3.1 EDTA间接络合滴定法

8-5.3.1.1 原理 用过量氯化钡将溶液中的硫酸根完全沉淀。为了防止 BaCO_3 沉淀的产生,在加入 BaCl_2 溶液之前,待测液必须酸化,同时加热至沸以赶出 CO_2 ,趁热加入 BaCl_2 溶液以促进 BaSO_4 沉淀形成较大颗粒。

过量 Ba^{2+} 连同待测液中原有的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,在pH10时,以铬黑T指示剂,用EDTA标准液滴定。为了使终点明显,应添加一定量的镁。从加入钡镁所消耗EDTA的量(用空白标定求得)和同体积待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的EDTA的量之和减去待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及与 SO_4^{2-} 作用后剩余钡及镁所消耗的EDTA量,即为消耗于沉淀 SO_4^{2-} 的 Ba^{2+} 量,从而可求出 SO_4^{2-} 量。

如果待测溶液中 SO_4^{2-} 浓度过大,则应减少用量。

8-5.3.1.2 试剂

1. 钡镁混合液:称 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (三级)2.44g和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (三级)2.04g溶于水中,稀释至1L,此溶液中 Ba^{2+} 和 Mg^{2+} 的浓度各为0.01M,每毫升约可沉淀 SO_4^{2-} 1mg。
2. 1:4HCl溶液。
3. 0.01M的EDTA二钠盐标准溶液。
4. pH10的缓冲溶液(均同7-3.2.2.2)。
5. 铬黑T指示剂和K-B指示剂(同8-4.1.3)。

8-5.3.1.3 操作步骤

(1) 吸取25.00ml土水比为1:5的土壤浸出液于150ml三角瓶中,加1:4HCl 5滴,加热至沸,趁热用移液管缓缓地准确加入过量25—100%的钡镁混合液(约5—10ml)(注)继续煮沸5分钟,然后放置2小时以上。

加pH10缓冲液5ml,加铬黑T指示剂1—2滴,或K-B指示剂1小勺(约0.1g),摇匀。用EDTA标准溶液滴定由酒红色变为纯蓝色。如果终点前颜色太浅,可补加一些指示剂,记录EDTA标准溶液的毫升数(V_1)。

(2) 空白标定:取25ml水,加入1:4HCl5滴,钡镁混合液5或10ml(用量与上述待测液相同),pH10缓冲液5ml和铬黑T指示剂1—2滴或K-B指示剂一小勺(约0.1g),摇匀后用EDTA标准溶液滴定由酒红色变为纯蓝色,记录EDTA溶液的毫升数(V_2)。

(3) 土壤浸出液中钙镁含量的测定 (如土壤中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 已知, 可免去此步骤); 吸取上述 (1) 土壤浸出液相同体积 (测定见 8-4.1.4(2)) 记录 EDTA 溶液的用量 (V_3)。

8-5.3.1.4 结果计算

$$\text{土壤 } \text{SO}_4^{2-} (\text{me}/100\text{g 土}) = \frac{2M (V_2 + V_3 - V_1)}{V} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100$$

$$\text{SO}_4^{2-} \% = \text{SO}_4^{2-} (\text{me}/100\text{g 土}) \times 0.0480$$

式中: V ——吸取待测液的 ml 数;

V_1 ——待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 以及 SO_4^{2-} 作用后剩余钡镁剂所消耗的总 EDTA 溶液的毫升数;

V_2 ——钡镁剂 (空白标定) 所消耗的 EDTA 溶液的毫升数;

V_3 ——同体积待测液中原有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 所消耗的 EDTA 溶液的毫升数;

$(V_2 + V_3 - V_1)$ ——与 SO_4^{2-} 等摩尔的 Ba^{2+} 所消耗的 EDTA 溶液的毫升数;

M ——EDTA 标准溶液的摩尔浓度, 折合 SO_4^{2-} 的当量浓度时须乘 2;

0.0480—— SO_4^{2-} 的毫当量 (g)。

8-5.3.1.5 注释

(注) 由于土壤中 SO_4^{2-} 含量变化较大, 有些土壤 SO_4^{2-} 含量很高, 可用下式判断所加沉淀剂 BaCl_2 是否足量:

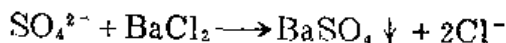
$V_2 + V_3 - V_1 = 0$, 表明土壤中无 SO_4^{2-} 。 $V_2 + V_3 - V_1 < 0$, 表明操作错误。

如果 $V_2 + V_3 - V_1 = A \text{ ml}$, $A \text{ ml} + A \times 25\% \leq \text{所加 } \text{BaCl}_2 \text{ ml}$, 表明所加沉淀剂足量。 $A \text{ ml} + A \times 25\% > \text{所加 } \text{BaCl}_2 \text{ ml}$, 表明所加沉淀剂不够, 应重新少取待测液, 或者多加沉淀剂重新测定 SO_4^{2-} 。

8-5.3.2 BaSO_4 称重法

8-5.3.2.1 原理

SO_4^{2-} 和 BaCl_2 作用形成白色 BaSO_4 沉淀:



由于 Ba^{2+} 也能和 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 OH^- 、 PO_4^{3-} 等作用形成沉淀而影响结果, 所以沉淀 SO_4^{2-} 之前应加 HCl 酸化 (0.05N 左右) 以除去 CO_2 , 同时防止 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形成。为了能使 BaSO_4 沉淀完全, 减少在水中的溶解, 常常需要在热溶液中进行以促使形成比较粗大的 BaSO_4 颗粒, 既便于过滤又防止 SO_4^{2-} 重新进入溶液。

8-5.3.2.2 试剂

1. 1:3HCl, 1 份浓 HCl + 3 份水。

2. 10% (W/V) 氯化钡溶液: 称取 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10g 用水溶成 100ml。

8-5.3.2.3 操作步骤 量取浸出液 25—50ml, 放入 150ml 烧杯中, 在水浴上蒸干, 加 1:3HCl 5ml 处理残渣, 再蒸干, 继续加热 1 小时, 再加 1:3HCl 1ml 和水 20ml,

稍热用紧密滤纸过滤, 除去 SiO_2 , 用热水洗涤至无 Cl^- 反应。将滤液浓缩至 30—40ml, 趁热在搅拌中加 10% BaCl_2 10ml, 为了保证 SO_4^{2-} 沉淀完全, 必要时再多加几毫升 BaCl_2 溶液, 煮沸 5 分钟, 在水浴上保温 2 小时以上, 用倾清法在紧密无灰滤纸上过滤。并用 HCl 酸化的热水 (100ml 水加浓 HCl 2 滴) 洗涤沉淀直到无 Ba^{2+} 反应 (加 1% H_2SO_4 1—2 滴于新收集的洗液中, 加热检查有无 BaSO_4 形成)。洗净后把沉淀用滤纸包好移入已恒重的坩埚中, 在电炉上烘干, 碳化、灰化, 然后移入 600°C 马福炉中灼烧 15—20 分钟, 在干燥器中冷却, 称重。再将坩埚灼烧 15—20 分钟, 冷却、称重, 直到恒重 (前后两次 称重之差 $< 0.5\text{mg}$)。

同时要作空白试验。

8-5.3.2.4 结果计算

$$\text{土壤中 } \text{SO}_4^{2-} \% = \frac{[\text{BaSO}_4 \text{ 重量 (g)} - \text{空白}] \times 0.4116}{\text{浸出液体积}} \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 100$$

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{me}/100\text{g}) = \frac{\text{SO}_4^{2-} \%}{0.048}$$

式中: 0.4116——将 BaSO_4 换算成 SO_4^{2-} 的系数,

0.048—— SO_4^{2-} 的毫克当量。

8-6 分析结果整理

土壤盐分分析完成后, 应将分析结果列表报告, 如表 8—6 格式, 表中阴阳离子间的绝对误差是指阴离子毫克当量总合和阳离子毫克当量总合之间相差。阴阳离子总量与全盐量误差是指阴阳离子各离子重量百分数之和与残渣烘干法所得总盐量之间的误差。阴阳离子电导值与分析值之间误差是指电导值计算出的 me/L 与阴离子和阳离子化学分析分别得到的 me/L 之间的误差。

表 8—6 土壤盐分分析结果报告单

剖面号		采样地点																		
采样日期		地下水位																		
土样编号	采样深度	pH	全盐量 (%)	CO ₃ ²⁻ (%)		HCO ₃ ⁻ (%)		Cl ⁻ (%)		SO ₄ ²⁻ (%)		阴离子总量 (%)		阴 阳 离 子						
				me	Wt	me	Wt	me	Wt	me	Wt	me	Wt	me	Wt	离子绝对误差 (me/100g)	电导值 (me/L)	总量与全盐量误差	电导值与分析值误差	
													</							

报告日期: 年 月 日

第九章 土壤中碳酸钙和硫酸钙的测定

9-1 概 述

在土壤测定中常常先检定土壤的石灰反应，这不仅是因为土壤中碳酸盐容易检定和估量，而且也因为有无碳酸钙和含量多少都会影响到土壤的许多特性。例如，土壤的淋溶程度，土壤发生发育的程度，土壤酸度，土壤养分元素的存在形态和有效程度，土壤盐基饱和度，土壤吸附的阳离子种类，土壤结构，土壤微生物区系，以及盐土改良时土壤是否会碱化和碱化程度等都与碳酸钙有关。对石灰性土壤来说，通常以 CaCO_3 在剖面中的淋溶和淀积特征作为判断土壤形成、分类和肥力状况的指标之一，例如褐土分类中的碳酸盐褐土，淋溶褐土，黑土中的普通黑土，淋溶黑土等。一般石灰性土壤随石灰含量的不同，pH在6.5—8.5。石灰性土壤中植物常感P、Zn、Fe缺乏，引起缺绿症，小叶病等。

土壤中无机碳酸盐主要是难溶性的方解石(CaCO_3)和白云石($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)，一般以方解石为主。在盐碱土中则有一定量的易溶性碳酸盐 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 。但是这种易溶性碱族元素碳酸盐的含量与方解石类碳酸盐相比则很少。所以土壤中碳酸盐主要是碱土类元素的碳酸盐。在碱土族元素碳酸盐中，方解石遇冷的稀盐酸极易放出 CO_2 ，而白云石作用则比较困难，不仅时间长，甚至要加热。

在干旱和半干旱地区的土壤除积累有易溶性的硫酸盐芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)外，还积累有微溶性的硫酸盐石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和无水石膏(CaSO_4)，石膏多出现在靠近土壤表层，而无水石膏多出现在土壤的下层。石膏的溶解度较小，常温下为0.241g/100ml。在盐土冲洗改良时，土壤中水溶性盐分很快被淋洗到土壤下层并从地下水中排出，而硫酸钙则不然，它缓慢溶解使土壤溶液中长期保留一定量的Ca，这对防止盐土碱化和改良碱土都有好处，可以减小土壤胶体对 Na^+ 的吸附，使土壤能够保持比较良好的结构。所以了解盐土和盐碱土中石膏的含量是很重要的，而且在土壤调查中，土壤石膏层出现的部位也是土属划分的依据。

9-2 不溶性碳酸盐总量(CaCO_3 、 MgCO_3)的测定

测定土壤无机碳酸盐的方法很多，一是快速中和法，即加一定量标准酸于土壤，使之与碳酸盐作用，过量的酸再用标准碱溶液返滴。二是加盐酸于土壤，产生的 CO_2 用气体装置测量其体积（这是最常用的气量法）或者用标准碱液将 CO_2 吸收，然后再用标准酸滴定

剩余的碱, 或者使 CO_2 吸收于苏打石灰称重。

9-2.1 气量法

9-2.1.1 原理

样品中 CaCO_3 与 HCl 作用, 产生 CO_2 :



将所产生的 CO_2 收集在量气管中, 测得 CO_2 的体积, 根据当时的气压和温度可以算出 CaCO_3 的含量, CO_2 在一定温度和气压下具有一定的比重, 查本书末附表7可得每毫升 CO_2 的重量, 根据 CO_2 重量可换算出 CaCO_3 的含量, 或称取不同重量的 CaCO_3 系列, 加酸后用所产生的 CO_2 体积绘制工作曲线, 根据样品产生的 CO_2 体积在工作曲线上直接查出碳酸钙的重量, 在温度和气压比较恒定情况下进行测定, 可以省去温度与气压的校正。

为了防止 CO_2 在水中的溶解, 装入量气管的水应当呈酸性, 为了便于观察, 水中可加入一些指示剂, 水中含一定量的酸时还可减小集气管中水蒸气分压, 故在计算 CO_2 压力时减小误差。

9-2.1.2 仪器

1. 气量法测定 CaCO_3 的装置:

在250ml的三角瓶C上塞一个具有两孔的橡皮塞, 一孔插入一支温度计T, 另一孔插入一个三通活塞K。

将两支50ml的碱式滴定管或100ml的量气管A和B夹在专用的板架上或夹在滴定管架上。在B管的上端与三角瓶C相连。两管的下端用一个Y型管与一个250—300ml的广口瓶E相连, 在广口瓶上塞一个具三孔的橡皮塞, 直型活塞G为放气用, H是一个打气球 (图9-1)。

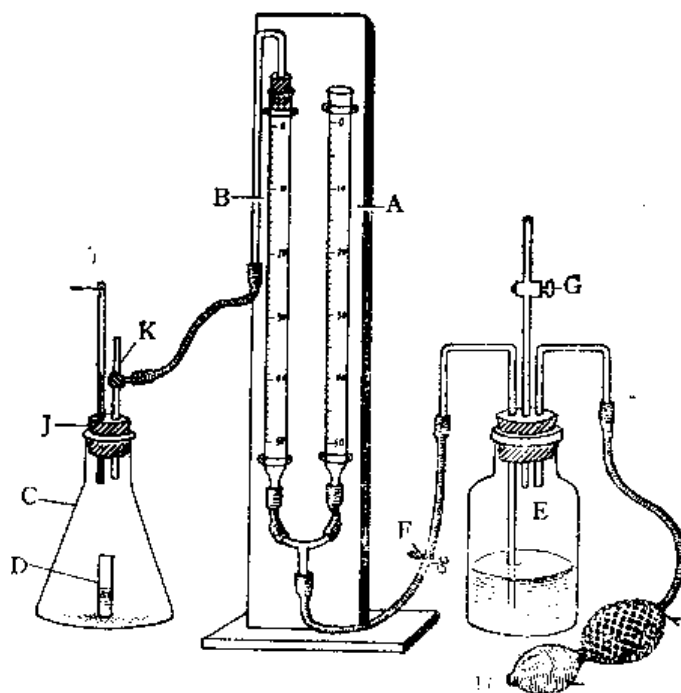


图9-1 气量法测定 CaCO_3 的装置

2. 取一支 $70 \times 18\text{mm}$ 的平底试管D或侧面开孔的弯曲试管准备盛 HCl 用。

3. 气压计。

9-2.1.3 试剂

1. HCl 1:2, 取1份 HCl 加2份水。

2. 约1N H_2SO_4 有色溶液: 每100ml水中加浓 H_2SO_4 3ml, 加甲基红指示剂数滴, 装入量气管。

3. 碳酸钙：固体分析纯 CaCO_3 。

9-2.1.4 操作步骤 称取通过 0.25mm 筛孔的土壤 $1. \times \times - 10. \times \times \text{g}$ (含 CaCO_3 约 0.1—0.2g)，小心地将土样倒入三角瓶底。于试管 D 装入 1:2HCl 约至 2/3 处，将试管用镊子小心地立在已盛有土样的三角瓶 C 中。

给广口瓶中装入 1N H_2SO_4 有色溶液，关闭活塞 G，打开夹子 F，用打气球打气，使水装满滴定管（滴定管 0 度处）。

检查是否漏气：关闭活塞 K（与外部空气隔绝），将橡皮塞 J 塞好，此时 B 管液面略低于 A 管，稍等片刻，检查是否漏气。如果漏气，两管液面会慢慢平齐，则应查明原因。

打开活塞 K，使 A、B 两管液面重新在同一平面上，并记下 B 管的数字。再关好活塞 K（与外部空气隔绝），同时打开活塞 G。

将三角瓶 C 中的 D 管盐酸倾倒入瓶底，此时即有 CO_2 气体产生，B 管液面下降，应及时用夹子 F 调节 A 管中液面，使 A 管中液面始终略高于 B 管。当 B 管液面停止下降时，用手间歇轻摇三角瓶 C 4—5 次（手应拿住瓶口处以减小体温的影响），直到 B 管液面不下降为止。

用夹子 F 或上下变动 A 管高低来调节 AB 两管液面使在同一水平面上，记下读数。前后两数之差即为所产生的 CO_2 的体积。

同时读取气压计读数和温度计读数。

9-2.1.5 结果计算

1. 直接计算 $\text{CaCO}_3\%$

$$\text{土壤中 } \text{CaCO}_3(\%) = 0.16 \times \frac{PV}{T} \times \frac{1}{W} \times (1 + W\%)$$

式中：0.16—— $10000 \div 82 \div 760$ ；

P ——当时大气压力 (mmHg)；

V —— CO_2 体积 (ml)；

T ——观察到的温度 $t^\circ + 273$ ；

$W\%$ ——烘干基土壤吸湿水百分数；

W ——风干土样重 (g)。

2. 查 CO_2 比重表计算 $\text{CaCO}_3\%$

$$\text{土壤中 } \text{CaCO}_3(\%) = \frac{\text{CO}_2(\text{ml}) \times \text{CO}_2 \text{ 比重}}{\text{风干土样重}} \times 10^{-4} (1 + W\%) \times 2.273$$

式中： $\text{CO}_2(\text{ml})$ ——在当时气压和温度下产生的 CO_2 体积；

CO_2 比重——在当时气压和温度下查得的 CO_2 比重 ($\mu\text{g}/\text{ml}$)；

2.273—— CO_2 换算成 CaCO_3 系数 ($100/44$)。

3. 标准曲线法计算 $\text{CaCO}_3\%$ ：在无气压计情况下采用。

在 1% 感度的天平上称取干燥的分析纯 CaCO_3 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4g (如果用

50ml 滴定管收集气体称取 CaCO_3 量不要大于 0.2g), 按上述操作步骤测定 CO_2 毫升数, 以 CO_2 毫升为纵坐标, CaCO_3 含量为横坐标划出工作曲线, 然后用同一单位时间测得的土样 CO_2 毫升在工作曲线上查出 CaCO_3 数量。

$$\text{土壤中CaCO}_3(\%) = \frac{\text{查得的CaCO}_3 \text{重量 (g)}}{\text{风干土样重}} \times 100 \times (1 + W\%)$$

9-2.2 快速滴定法

9-2.2.1 原理 土壤与一定量的HCl作用后, 剩余的酸再用标准碱液回滴, 以酚酞为指示剂, 用净消耗的HCl数量来计算碳酸钙的含量。此法只能测得近似结果, 因为所加的酸不仅能与碳酸盐作用, 还能与其它物质发生反应。由于酸与土壤矿物质作用, 特别是在加热过程中会使许多物质发生反应。由于酸与土壤矿物质作用, 特别是在加热过程中会使许多物质分解或溶解, 而使滤液中含有胶体物质, 当用碱回滴时, 使滤液具有较强的缓冲作用, 而使酚酞颜色变化迟钝, 终点不易辨别, 在加热情况下进行滴定会使情况改善。

9-2.2.2 试剂

1. 0.5N盐酸标准溶液: 稀释 41.7ml HCl至 1L, 用 Na_2CO_3 或硼砂标定之。
2. 0.5N NaOH标准溶液: 溶解 20g的NaOH至 1L, 标定其浓度。
3. 1%酚酞指示剂: 溶解 1g酚酞于 100ml 95%的酒精中。

9-2.2.3 操作步骤 称取通过 0.25mm筛孔的土壤 5—25g (含 CaCO_3 约 0.25—1g), 放在 250ml 的烧杯中, 用滴定管缓缓加入 0.5N HCl 20—80 ml (HCl用量必须为中和 CaCO_3 所需量的 2 倍以上) 摇匀, 盖以表面玻璃, 文火加热, 煮沸 5 分钟以赶尽 CO_2 。冷却后过滤, 用无 CO_2 的水洗至无酸反应 (可用溴百里酚蓝指示剂检查, 显蓝色)。每次用水量不要过多 (约 10ml), 等漏斗无水滴下时再加水。在滤液中加酚酞指示剂 (每 15ml 滤液加指示剂 1 滴) 3—4 滴, 趁热用 0.5N的NaOH滴定到粉红色出现 (或者发现红棕色浑浊)。记下所用碱液数量。

9-2.2.4 结果计算

$$\begin{aligned} \text{土壤中CaCO}_3(\%) &= \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times \frac{\text{CaCO}_3}{2000}}{\text{风干土样重}} \times 100 (1 + W\%) \\ &= \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 5}{\text{风干土样重}} \times (1 + W\%) \end{aligned}$$

式中: N_1 和 V_1 为盐酸的当量浓度和毫升数;

N_2 和 V_2 为氢氧化钠的当量浓度和毫升数。

9-3 土壤中硫酸钙的测定

在干旱和半干旱地区由于降水量小, 土壤中的微溶性石膏 ($\text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 难以从剖面中淋洗下去, 而在靠近土壤表层积累起来, 或者由于富含石膏的地下水蒸发, 随毛管水上升到土壤表层或在亚表层积累起来。在非常干旱的地区除石膏外还有少量半水石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) 和无水石膏 (CaSO_4)。这些石膏在土壤内常成为粗粘粒或粉粒大小的颗粒, 在土壤剖面下层还会有石膏结晶, 这种结晶能成为砂粒状或更大的颗粒。石膏在水中的溶解速度随颗粒的细度增加而增快, 所以在分析石膏的土样应磨得细一些, 以便石膏迅速溶解。一般土壤颗粒应 $<0.25\text{mm}$ 。

测定 CaSO_4 的方法: 可以用水浸提, 醋酸铵溶液浸提或 HCl 浸提等。然后在浸出液中测定 SO_4^{2-} 计算出 CaSO_4 含量, 或用电导法测定。

9-3.1 水浸提——电导测定法

9-3.1.1 原理 根据石膏在水中的微溶的性质, 可用多量的水使石膏完全溶解。石膏在水中的最大溶解度是 30me/L , 所以当土:水比 $1:5$ 时能从每 100g 土壤中溶解出石膏 15me 或 1.3g 。将水浸出的硫酸钙加丙酮沉淀, 则得到纯净的 CaSO_4 。将此 CaSO_4 溶解, 测其电导, 换算求出 CaSO_4 或石膏含量。

9-3.1.2 主要仪器

1. 电导仪。
2. 离心机 4000 转/分, 80ml 离心管。
3. 振荡机。

9-3.1.3 试剂 丙酮, 分析纯。

9-3.1.4 操作步骤 称取通过 0.25mm 筛孔的风干土 $10\text{--}20\text{g}$ 放入 250ml 三角瓶中, 加足量水 (土:水比先按 $1:5$) 使土壤中石膏全部溶解 (如测定结果石膏含量接近 $15\text{me}/100\text{g}$ 或 1.3% 时应重新称样, 采用土:水比 $1:10$ 浸提)。将三角瓶塞好, 在 15 分钟内用手振荡 6 次, 或者在振荡机上振荡半小时, 然后用中速滤纸过滤, 或离心澄清。吸取滤液 20ml (含 CaSO_4 $0.1\text{--}0.6\text{me}$) 放在 80ml 离心管内, 加 20ml 丙酮, 将液体混合, 静置片刻 ($5\text{--}10$ 分钟), 使悬着物絮凝。

在离心机上, 以每分钟 2000 转的速度离心使悬液澄清倾出上部清液, 把离心管倒置在滤纸上沥干 5 分钟, 再用 10ml 的丙酮将管壁上的沉淀洗下, 使其分散, 重新离心 3 分钟, 倾清, 沥干。

最后准确加 40ml 蒸馏水, 塞好, 振荡使其完全溶解, 测定该溶液的电导。将电导度改算成 EC_{25} , 如果以每差 1°C 电导差 2% 计算, 可用下式计算。

$$\text{EC}_{25} = \text{EC}_t [1 + 0.02(25 - t)] = \text{KS}_t [1 + 0.02(25 - t)]$$

9-3.1.5 结果计算 根据电导值计算溶液中石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 或 CaSO_4 近似含量。

$$\text{CaSO}_4 \text{ me/L} = \text{EC}_{25} \text{ (mS/cm)} \times 12.5$$

或者根据表 9-1 划出标准曲线, 查出测得电导率的石膏含量①。

表 9-1 土壤中石膏含量与电导率关系

CaSO_4 浓度 (me/L)	25℃ 电导率 (mS/cm)
1	0.12
2	0.23
3	0.31
5	0.48
8	0.70
10	0.85
12	1.03
18	1.46
20	1.61
24	1.92
50.5	2.20

$$\text{土壤中 } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (me/100g 土)} = \frac{\text{me}}{1000} \times 100 \times \frac{\text{水}}{\text{土}} \times 2 = 0.2 \times \text{me} \times \frac{\text{水}}{\text{土}}$$

$$\text{土壤中 } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \text{ (%) } = \text{me/100g 土} \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000} = \text{me/100g 土} \times 0.0861$$

式中: 2 —— 稀释倍数, 即将滤液 20ml 稀释成 40ml 进行测定电导,

0.0861 —— 为每毫当量的 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的重量 (g)。

9-3.2 HCl 浸提 BaSO_4 重量法

9-3.2.1 原理 如果土壤中含有大量石膏 ($>1\%$), 用水难以完全溶解, 在这种情况下, 可用 1N HCl 浸提法, 浸出的石膏量比较多时可用重量法测定 SO_4^{2-} 。

当盐碱土中土壤含有大量易溶性盐分 NaCl, Na_2SO_4 等, 在用 HCl 浸提石膏之前先用 70% 的乙醇洗出盐分。

9-3.2.2 仪器 离心机 (4000 转/分); 80ml 离心管。

9-3.2.3 试剂

1. 70% 乙醇, 700ml 无水乙醇用水稀释至 1L。

2. 1N HCl, 83.3ml 浓 HCl 用水稀释至 1L。

3. 二氯化钡溶液 10% (W/V): 称取 10g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用水溶成 100ml。

4. 1:1 NH_3 水: 1 份浓 NH_3 + 1 份水。

5. 1:1 HCl, 1 份浓 HCl + 1 份水。

① 作者结果。

6. 1% (W/V) 甲基橙指示剂: 1g 甲基橙指示剂溶在 100ml 水中。

9-3.2.4 操作步骤

1. 洗去盐分: 在 1% 感度天平上称取通过 0.25mm 的风干土样 1—10g (约含石膏 0.1—0.8g) 于离心管中, 加 50ml 70% 乙醇, 在 2500—3000 转/分离心, 倾去洗液, 反复洗涤直到无 SO_4^{2-} 反应为止。

2. 用 1N HCl 浸提: 给脱盐后的土壤上加 1N HCl 约 30ml 搅动、离心, 将清液倾入 100ml 容量瓶中, 反复三次, 最后用水定容。

3. 沉淀 BaSO_4 : 吸取清液 50ml, 于 250ml 烧杯中, 加甲基橙指示剂 2—3 滴, 用 1:1 氨水中和至黄色, 然后加 1ml 1:1 HCl 加热至沸, 按 8-5.3.2.3 节进行。

9-3.2.5 结果计算

$$\text{土壤 } \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\%) = \frac{(G - G_0) \times 0.738 \times 2}{\text{风干土样重}} \times 100(1 + W\%)$$

式中: G_0 ——空坩埚重 (g);

G ——坩埚和 BaSO_4 重 (g);

0.738——将 BaSO_4 换算成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的因素 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{BaSO}_4$);

2——分取倍数 (100ml/50ml);

$W\%$ ——以烘干基的土壤吸湿水百分数。

9-3.3 直接计算法

9-3.3.1 方法原理 在饱和土浆浸出液中: 测定的 $\text{Ca}^{2+}\text{me}/100\text{g} > \text{SO}_4^{2-}\text{me}/100\text{g}$ 时, 认为 SO_4^{2-} 都是和 Ca^{2+} 结合的, 也就是 CaSO_4 , 当测定的 $\text{Ca}^{2+}\text{me}/100\text{g} < \text{SO}_4^{2-}\text{me}/100\text{g}$ 时则认为 Ca^{2+} 都是和 SO_4^{2-} 结合的, 即 CaSO_4 。这样就可以计算出在饱和土浆法中的石膏含量, 也可求得在饱和土浆浸出液中非石膏型的 SO_4^{2-} 含量。同时测定水:土比为 5:1 的浸出液中 $\text{SO}_4^{2-}\text{me}/100\text{g}$ 含量 (参看 8-5.3.1.3) 就可用下面公式直接计算石膏含量。

9-3.3.2 结果计算

$$\text{CaSO}_4 = (\text{SO}_4)_D - (\text{SO}_4)_{ns}$$

$$(\text{SO}_4)_{ns} = (\text{SO}_4)_s - (\text{SO}_4)_{gs}$$

那么

$$\text{CaSO}_4 = (\text{SO}_4)_D + (\text{SO}_4)_{gs} - (\text{SO}_4)_s$$

式中: $(\text{SO}_4)_D$ = 水:土比 5:1 浸出液中 SO_4^{2-} 含量

$(\text{SO}_4)_{ns}$ = 饱和土浆浸出液中非石膏型的 SO_4^{2-} 含量

$(\text{SO}_4)_s$ = 饱和土浆浸出液中 SO_4^{2-} 含量

$(\text{SO}_4)_{gs}$ = 饱和土浆浸出液石膏含量

= 30me/L, 当饱和土浆浸出液中 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 都 $\geq 30\text{me/L}$

= $(\text{SO}_4)_s$, 当饱和土浆浸出液中 $\text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-}$

= $(\text{Ca})_s$, 当饱和土浆浸出液中 $\text{Ca}^{2+} < \text{SO}_4^{2-}$

式中: $(\text{SO}_4)_D$, $(\text{SO}_4)_s$ 和 $(\text{SO}_4)_{0.5}$ 都是以 $\text{me}/100\text{g}$ 土为单位, 表示的 SO_4^{2-} 烘干基〔注〕含量。

$$\text{土壤中CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\% = \text{CaSO}_4 \text{me}/100\text{g} \times 0.0861$$

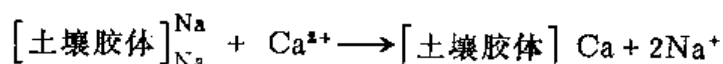
9-3.3.3 注释

土壤分析的各项结果, 一般用 105°C 烘干基表示, 但在含石膏的土壤由于石膏 ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中的结晶水在 105°C 烘干时会和土壤吸湿水一起挥发失去, 因此含石膏的土壤, 吸湿水应该是从烘干基的水分总量中减去石膏结晶水。另外, 对含石膏的土壤, 水分的测定可在 P_2O_5 真空干燥器中干燥, 结晶水不会损失。

9-4 土壤石膏需要量的测定

9-4.1 原理

在碱土改良时, 把土壤胶体所吸附的 Na^+ 用石膏中的 Ca^{2+} 交换出来需要的石膏数量, 即土壤石膏的需要量。



加一定量石膏饱和溶液 (100ml 冷水溶解 0.24g) 于一定量的土壤中, 振荡使其进行交换。然后用 EDTA 测定交换作用平衡后留在土壤溶液中的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 数量。从所加的石膏饱和溶液中原有的 Ca^{2+} 量减去留在土壤溶液中的 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 量, 二者之差, 即被土壤吸附的 Ca^{2+} 量, 就是土壤的石膏需要量。

9-4.2 试剂

石膏饱和溶液: 加 5g 化学纯 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于 1L 蒸馏水中, 搅动 1 小时, 过滤。吸取滤液 5ml, 用 EDTA 测定 Ca^{2+} 量 (A), 参考 8-4.1.4 节 Ca 浓度应该在 28—30me/L。

其它试剂参考 8-4.1.3 节。

9-4.3 操作步骤

称取 5g 风干土, 放在 250ml 三角瓶中, 准确加入 100ml 石膏饱和溶液, 塞好。间歇振荡 10 分钟, 然后用干滤纸过滤, 吸取滤液 5ml, 加 MgCl_2 标准溶液 1ml, 缓冲液 2ml, K—B 指示剂 1—2 滴, 然后用 EDTA 标准溶液滴定至终点, 红紫色变为蓝绿色, 记下滴定读数 (B)。

9-4.4 结果计算

$$\text{土壤吸附Ca}^{2+} \text{量 (me/100g)} = \frac{(A - B) \times N \times \text{分取倍数}}{\text{土样重}} \times 100 \times (1 + W\%)$$

$$\text{石膏需要量 (斤/亩)} = \text{吸附Ca}^{2+}\text{me}/100\text{g} \times \frac{\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2000} \times 300000$$

式中: A ——滴定 5ml 石膏饱和溶液所消耗EDTA升毫数;

B ——滴定 5ml 土壤滤液所消耗EDTA毫升数;

N ——EDTA标准溶液当量浓度;

$$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2000 = 0.0861$$

300,000——每亩耕层土壤重量;

$W\%$ ——以烘干基表示的土样吸湿水百分数; 当 $A < B$ 时, 说明土壤中原含有较多的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 不必施用石膏。

如果需要施用石膏, 但常因所用石膏含有一定的杂质, 应扣除杂质, 实际上不一定施用理论上所计算的那么多, 改良土壤时不需要把土壤胶体上的 Na^+ 全部交换出来, 因此施用理论数的 $1/2$ 或 $1/3$ 就可以了。

第十章 土壤中硅、铁、铝等元素的分析

10-1 概 述

土壤是由多种岩石和矿物风化而来，因此它必然含有形成土壤母质的岩石和矿物的碎片。此外，在岩石和矿物风化过程中也还会形成一些新的矿物（粘土矿物）。在土壤形成过程中，土壤中还会增添一些新的化学成分和元素。所有成分在土壤发生发育过程中不断地发生变化，在土体中进行重新分配，有些化合物和元素被淋洗到土壤下层，甚至从地下水中排出土体，有些化合物和元素（特别是土壤矿物胶体以及所含的元素）在土体上很难移动，所以它们的相对含量就有所增加。矿物风化程度越深，土壤中钙、镁含量就越少，铁、铝的硅酸盐，甚至铁、铝的氧化物相对含量就越多。矿物风化程度较浅，钙、镁和一些元素相对含量也就较多。

土壤矿物胶体主要是硅酸盐类和铁、铝氧化物，所以分析土体中或土壤胶体中硅、铁、铝元素的变化，就能说明土壤矿物胶体在土体中的变化。了解土壤矿质成分的迁移和变化，就易于阐明土壤的发生发育程度，土壤理化性质和土壤肥力状况等。

有的土壤只要分析土体样品就可以明显地看出差异，但有时土壤矿物胶体部分的化学成分更能说明问题。例如：从 $\text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ 或 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的分子比率（即用这些 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 的分子量分别除它们的含量百分数所得的分子数之间的比例）就可以说明土壤矿物的风化程度。这对土壤类型的划分，土壤区划和土地的合理利用都很有帮助。

我国幅员辽阔，土壤类型复杂，现将主要土壤类型表层土壤的化学组成列入表10—1。

土壤中硅、铁、铝含量的表示方法，可以用烘干土为基础的百分含量表示，也可以用灼烧后土壤为基础的百分含量表示。用前者干基表示，则矿物元素含量还受土壤中的有机质、矿物中的化学结合水、碳酸盐等成分的影响。这些成分都是土壤中的重要成分，在土壤全量分析中都应考虑，此外用烘干土测定硅、铁、铝比较方便，避免灼烧麻烦。所得结果经过换算消除土壤腐殖质和易于变化的碳酸盐类等的影响，可以得到比较更符合土壤中硅、铁、铝的累积和淋溶情况的百分含量，或者说改算后的分析结果更接近于土体中硅、铁、铝的变化规律。

如果以灼烧后的土壤为基础计算百分含量时，即各矿物元素的氧化物的总和等于100%，在这里把不属于土壤矿物的成分（有机成分）除去了，同时把 CaCO_3 中的 CO_2 及矿物结构中的化学结合水也除去了。

表 10-1 我国几种土壤表层的化学组成(%)^①

土壤类型	深度 (cm)	烧失	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	采样地点
灰钙土	7—27		80.18	14.16	6.88	—	—	10.27	2.84	—	—	—	新疆巩留
棕钙土 ^②	0—18	4.6	76.13	11.26	3.60	—	—	3.02	1.21	—	—	—	内蒙古伊克昭盟
栗钙土 ^②	0—10	11.55	68.58	13.33	2.98	—	—	9.78	—	—	—	—	辽宁阿鲁科尔沁旗
黑钙土 ^②	5—15	18.05	66.91	17.98	5.91	—	—	1.94	1.77	—	—	—	黑龙江呼伦贝尔盟
黄绵土	2—12		58.86	12.48	4.45	0.60	0.09	6.05	2.25	2.12	1.86	—	甘肃子午岭
黑垆土	2—12		63.66	12.31	4.62	0.65	0.09	5.36	2.09	2.25	1.86	0.17	陕北
坡土 ^③	0—20	—	70.14	16.22	5.91	0.56	0.11	0.27	2.58	2.27	1.03	0.16	陕西武功
褐土 ^③	5—17	—	70.15	15.12	5.83	0.73	—	1.52	1.77	2.40	1.85	—	山西沁源
黄壤	0—20	10.99	70.35	10.35	6.29	1.17	0.02	—	0.54	0.78	0.16	—	贵州仁怀
红壤	0—15		69.65	14.01	5.13	0.70	痕迹	痕迹	痕迹	2.70	1.07	0.06	花岗岩母质
砖红壤	0—30		34.80	22.79	21.45	2.29	0.19	痕迹	0.47	0.06	0.03	0.17	玄武岩母质
风沙土	0—10		82.82	5.67	1.90	0.36	0.04	1.99	0.78	2.08	—	0.048	毛乌素沙地
黑毡土	0—9		69.13	15.78	5.51	0.82	0.06	1.70	0.32	3.51	2.78	0.25	西藏

注, ①由《中国土壤》中摘录整理。

②这几个土壤的组成系以烧于基计算, 其它土壤的成分均以烘干基计算。

③坡土的组成均以无 CaCO₃ 灼烧土计算。

测定土壤矿物元素的分析方法是将土壤矿物元素从酸不溶状态转化成能溶于酸的状态, 常用的方法为碱熔法, 碱熔法使用的熔融剂有碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钠或偏硼酸锂等, 碱熔法(Na₂CO₃法)被定为标准方法, 分解完全, 尤其是碳酸钠法为最好。但缺点是必须用昂贵的铂坩埚。此外, 在60年代以来, Bernas (1968)、Buckley (1971) Jackson 和 Sridhar (1974) 等设计用密封的塑料(Teflon)坩埚在低温加 HF 分解土壤中硅酸盐类, 用H₂BO₃固定分解出来的硅, 然后在溶液中直接用原子吸收光谱法测定Si、Fe、Al、Ti、Mn、Ca、Mg等18种元素。

10-2 土壤矿物胶体样品的制备

为了进一步确定非石灰性土壤或土壤中粘粒的硅铝率, 硅铁率或硅铁铝率, 首先要分离出土壤粘粒(<0.002mm)。提取土壤粘粒样品的手续比较麻烦, 一般要经过去除土壤有机质、CaCO₃, 分散土样, 提取土壤粘粒、浓缩、烘干磨细等步骤。

10-2.1 主要仪器

高型烧杯、沉降筒、真空泵、抽滤瓶、平底瓷漏斗、振荡机。

10-2.2 试剂

1. H₂O₂: 6%。

2. HCl 溶液: 1N, 0.2N, 0.05N。

3. NaOH溶液, 1*N*。
4. pH10 缓冲液: 参阅 8-4.1.3 中的 6。
5. 铬黑 T 指示剂: 0.1% (甲醇) 溶液。
6. HNO₃ 溶液: 10%。
7. AgNO₃ 溶液: 2%。

10-2.3 操作步骤

1. 去除土壤有机质: 称取通过 2mm 筛孔风干土 30g 放在 400ml 高型烧杯中, 加少量蒸馏水润湿样品, 稍等片刻, 然后加入 6% H₂O₂ 溶液 50ml, 用橡皮头玻璃棒搅动, 以加速氧化, 当过氧化氢强烈氧化有机质产生大量泡沫时, 应及时搅动消除, 如有机质含量多 (>4%) 时, 必须用 H₂O₂ (每次约 20ml) 反复处理, 补加 H₂O₂ 前, 应适当加热, 一方面加速有机质氧化, 另一方面使样液适当浓缩, 放冷后, 再补加 H₂O₂, 直到有机质全部氧化为止。有机质全被氧化的标志是补加 H₂O₂ 后, 烧杯中不再产生泡沫, 搅动后有小的气泡产生, 但停止搅动, 气泡即消失。然后加热除去过量 H₂O₂, 并将体积浓缩至 30ml 左右。

2. 去除无机粘结物 (尤其是 CaCO₃); 由于土壤许多无机盐如 CaCO₃、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Fe(OH)₃、Al(OH)₃、H₂SiO₃ 等都有胶结作用, 使土壤粘粒互相粘合在一起成为大于 0.002mm 的颗粒, 为了使 <0.002mm 的土粒分开成为单粒, 去除有机粘合剂外, 还得去除这种无机粘结物。首先取少量土样放在表面玻璃上, 加 1:3 盐酸 1 滴, 用约测法估计碳酸盐含量, 如果碳酸盐含量大于 5%, 给除去有机质的样品加 1*N* 的 HCl 20ml 充分搅动, 当大的泡沫停止产生时, 用水稀释至约 100ml, 再充分搅动, 静置片刻, 通过平底瓷漏斗, 倾出上部清液, 再加 0.2*N* 的 HCl 100ml 搅动后静置, 倾出清液, 反复处理 (一般 2—3 次), 直到无 CO₂ 放出或无 CO₂ 爆破响声为止。此时土壤具备一定分散性, 澄清较慢或不易澄清。如果碳酸盐含量 <5% 时, 可直接用 0.2*N* HCl 100ml 反复处理。

3. 经上述处理后的样品, 移在直径 11cm 平底瓷漏斗上, 抽气过滤, 并用 0.05*N* 的 HCl 进行淋洗处理, 过滤时仍宜用倾清法, 经过 5—6 次倾清后, 再将土样全部移在漏斗上, 继续用 0.05*N* 的 HCl 淋洗, 每次加 HCl 之前应将上次盐酸尽量抽干, 这样可以加速淋洗效果, 缩短淋洗时间。如此反复淋洗处理, 直到滤液中无钙离子反应为止。

检查钙离子的方法: 取一白瓷反应盘接收滤液数滴 (3—4 滴), 加 pH10 缓冲液 2—3 滴, 加铬黑 T 指示剂 1 滴, 如显蓝色即示无钙, 否则应继续用 0.05*N* 的 HCl 淋洗。

4. 淋洗至无钙的土样, 再用蒸馏水淋洗, 直至无氯离子为止。有些土壤, 特别粘重的土壤, 在洗涤氯离子的过程中, 其滤液常出现浑浊, 这是因为电解质洗去后土壤趋于分散, 胶粒透过滤纸所致, 此种情况表明土壤中含有氯离子极微, 应停止洗涤, 以免胶体损失。

检查氯离子的方法: 用小试管接受滤液少许 (约 5ml), 滴加 10% HNO₃ 1—3 滴, 使

滤液酸化, 然后加 2% AgNO_3 1—2 滴, 若有白色 AgCl 沉淀, 即示含有氯离子, 否则表明土壤无需再加蒸馏水淋洗, 然后将土样继续抽干, 直到能把土样成片脱下为止。

5. 土壤样品的分散: 将上述土壤泥片取下放入 500ml 三角瓶中, 加水 200ml, 1N NaOH 10ml, 充分摇动, 然后放在电热板上, 并用小漏斗盖上瓶口, 加热至沸 (在未沸前, 应经常摇动, 防止泥土沉下, 烧坏瓶底)。继续沸腾 15 分钟, 使样品充分分散。冷却后, 将此样通过 0.2mm 孔径筛用水洗入 800—1000 ml 的高型烧杯中。筛上土粒弃去, 在烧杯的外壁距底 3cm 和 13cm 处各作一标记 (图 10—1), 加水至 13cm 处, 把烧杯放在室温比较恒定的地方。

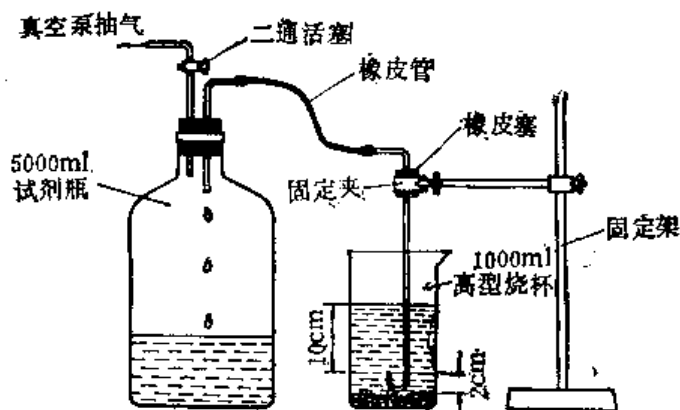


图 10—1 粘粒提取装置图

6. 根据土壤颗粒在静水中沉降原理计算或查表求出大于 0.002

mm 颗粒沉降 10cm 在当时室温下需要的沉降时间。然后用搅拌器上下充分搅动 1 分钟, 搅拌刚一停止, 立即记下时间, 此时即颗粒沉降开始时间, 将烧杯用表面玻璃盖上, 到达规定沉降时间前 30 秒钟, 将吸管或虹吸管轻轻插入烧杯中, 不要扰动下面沉泥, 开动真空泵抽气, 将悬浊液吸入 5000ml 细口瓶中, 或者虹吸入另一烧杯中。

7. 再给高型烧杯中加 1N 的 NaOH 2ml, 再加蒸馏水至 13cm 处, 按照上述步骤, 反复进行分散、定容、搅拌、沉降、吸取, 直到在规定时间, 液面下 10cm 高度内的悬液几乎清亮为止。

8. 给抽滤出的粘粒液体中加入 1N 的 HCl 中和 NaOH , 边加边搅直到分散的悬液出现凝聚为止, 静置, 将清液倾去, 把凝聚物移至 9cm 的平底瓷漏斗上抽气过滤, 并用水洗至无氯。然后继续抽干, 使粘粒成片脱开。

9. 将粘粒泥片放在瓷蒸发皿中, 在 50℃ 烘箱中烘干, 再在玛瑙研钵中研细, 使通过 0.1mm 筛孔或研磨成薄片状, 装入称瓶中备用。供作土壤矿物性质和粘粒矿物元素测定之用。

10-3 灼烧损失重和结合水的测定

测定土壤灼烧损失重是全量分析的一个组成部分。有时, 全量分析结果往往以灼烧损失后的土壤为基础来换算各矿质元素成分的百分数。土壤的结合水是土壤胶体矿物中的固定成分, 不受外界水的影响, 因此含胶体较多的粘重土壤, 通常含结合水的百分数也较多。

10-3.1 原 理

灼烧损失重包括有机质和结合水,而不包括吸湿水,因此,必须用烘干土样品来测定。灼烧所需温度通常不超过 700℃,对矿物的结合水都可以去除。对于石灰性土壤,温度不能过高,超过 800℃碳酸钙便有分解的危险,将严重影响结果。

10-3.2 主要仪器

高温电炉,分析天平,干燥器,瓷坩埚。

10-3.3 操作步骤

先将空坩埚置于高温电炉中,经 700℃高温灼烧半小时,取出后在干燥器中冷却 20—30 分钟,称其重量。然后再在同样温度下灼烧半小时,同样冷却称重,直至两次重量相差不超过 0.5mg (即恒重),即为灼烧的空坩埚重量。

称取预先烘干处理的土壤样品 1—2.×××g 于已知重量的坩埚中,把坩埚置于高温电炉中,从低温开始灼烧,至 700℃保持 1 小时,取出冷却,放在干燥器中 20—30 分钟后称重,然后再放入高温电炉中 700℃灼烧半小时,冷却称重,直至前后二次重量相差不超过 0.5mg,即达恒重。

10-3.4 结果计算

$$\text{灼烧损失重 (或称烧失重)}\% = \frac{W_3 - W_2}{W_3 - W_1} \times 100$$

式中: W_1 ——灼烧后空坩埚重 (g);

W_2 ——灼烧后样品加坩埚重 (g);

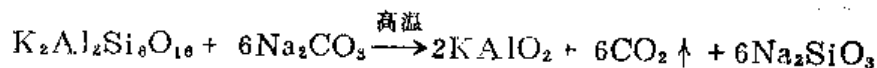
W_3 ——灼烧前坩埚加烘干土重 (g)。

$$\text{结合水的}\% = \text{烧失重}\% - \text{有机质}\%$$

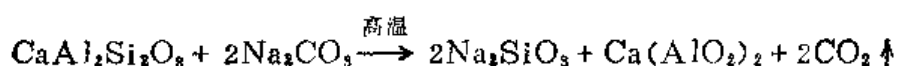
10-4 样品的熔融

10-4.1 样品熔融 (一) —— Na_2CO_3 熔融法

10-4.1.1 原理 土壤是多种矿物的混合物,如石英、长石、云母等都是难溶性的硅酸盐。当土壤和 Na_2CO_3 在高温熔融过程中, Na_2CO_3 与土壤中硅酸盐作用,增加硅酸盐中的盐基性成分,形成硅酸钠,例如正长石熔融时变化:



碳酸钠与钙长石的作用:



其它矿质元素均成为可溶性盐类，用HCl浸提使形成的各种碳酸盐、氧化物成为氯化物盐类，从而提取到溶液中，作为系统分析用的待测液。

熔融需在900—920℃温度下于铂坩埚中进行。

10-4.1.2 主要仪器 高温电炉、铂坩埚、分析天平。

10-4.1.3 试剂

1. 无水碳酸钠（二级），用时烘干磨细。

2. 盐酸：1:1HCl，浓HCl。

10-4.1.4 操作步骤 称取通过100号筛的烘干土壤（或土壤矿物胶体）样品（10—2.1）0.5×××—1.×××g放在铂坩埚中，另用粗天平称取无水Na₂CO₃ 4—8g（约为样品的6—10倍，含Fe、Al多者应多加），坩埚放在黑色油光纸上，将碳酸钠的7/8分为数次加入铂坩埚中，每次加后用短小的圆头玻棒小心充分搅和（不得使细土飞扬），使Na₂CO₃与土壤样品充分混合（注1），然后将坩埚在台面上轻弹几下，使坩埚混合物密实。再将留下的1/8的碳酸钠擦洗玻棒，把它匀撒在坩埚内混合物表面上作为“覆盖”。若油光纸上有散失的粉末，应一起倒入坩埚内，盖上坩埚盖。

将坩埚放在高温电炉中，在500—600℃加热约10分钟，然后升温到900—950℃熔融半小时，取出趁热观察，如果内容物成凹形，表面均匀一致，无气泡和未溶颗粒，表示熔融完全。如果有白色碳酸钠的粉末或其它颗粒存在或熔融物凹凸不平，或者出现小孔或泡沫状或熔块皱缩都说明没有熔融完全，应继续熔融15—20分钟，或直到完全熔融为止。

熔融好后趁热用坩埚钳夹住坩埚，转动，使熔物凝固在坩埚周围壁上，尽量减少熔物留在坩埚底部。但熔物不要超过坩埚壁高的1/2，这样有利于坩埚内熔物的取出（注2）。

将坩埚中熔块倒入250ml玻璃烧杯中，再用水处理坩埚，直到坩埚中的熔物全部移入烧杯，如果土样中含二氧化硅较高时，熔物不易取出或不易完全取净时，可加少量水于坩埚中，使水把熔物完全淹没，并使水面高出熔物0.5cm。稍等数分钟使水渗入底层再文火加热，使熔块松散分离，但不得使水沸腾，以防液体溅出坩埚。将所有颗粒和液体全部倒入烧杯中，再给坩埚中加6NHCl约5ml，文火加热，使残留熔块溶解脱下。

如果含MnO₂较高，熔块常会呈现绿色，在这种情况下用HCl处理坩埚之前，应先加95%酒精几滴，以还原高价锰，然后加5ml 6N的HCl，微热，熔块全部移入烧杯中，并用有橡皮头的短玻棒擦洗粘附在坩埚和坩埚盖子上的残留物。并使液体全部移入烧杯中。

如果遇到难以取出的熔块时，将坩埚放在烧杯中，加足量水把熔块淹没，加热使熔块松散分离。盖上表面皿，从烧杯嘴处缓缓分次加20ml 1:1的HCl，等泡沫消失后再继续加HCl，以防产生大量CO₂气泡爆破溅出或溢出烧杯。如果坩埚还留在烧杯中，必要时加95%酒精1ml，用橡皮头玻棒擦洗坩埚使熔块分离，必要时加热以加速熔块溶解。最后用

玻棒取出坩埚，并用水冲洗（即得待测液A）（注3）。

如烧杯中还有未溶熔块，可将烧杯放在水浴上加热，盖上表玻璃，直到熔块完全溶解为止。这时溶液应呈酸性，如果不是酸性，应再加HCl直到酸性。此时，烧杯中液体因有 SiO_2 胶体絮状颗粒，而致使溶液完全呈混浊。

10-4.1.5 注释

（注1）搅拌时必须注意坩埚四周及中间的土壤与 Na_2CO_3 混匀，否则熔融不好，熔块不易取出，搅拌的玻棒必须圆而细，以防止玻棒划伤坩埚。

（例2）当熔块底部发现有黑斑点时，这不仅是熔融不完全的象征，同时也说明搅拌不匀，应重新称样熔化。

（例3）用 Na_2CO_3 碱溶法Si、Fe、Al等分析图解见图10—2。

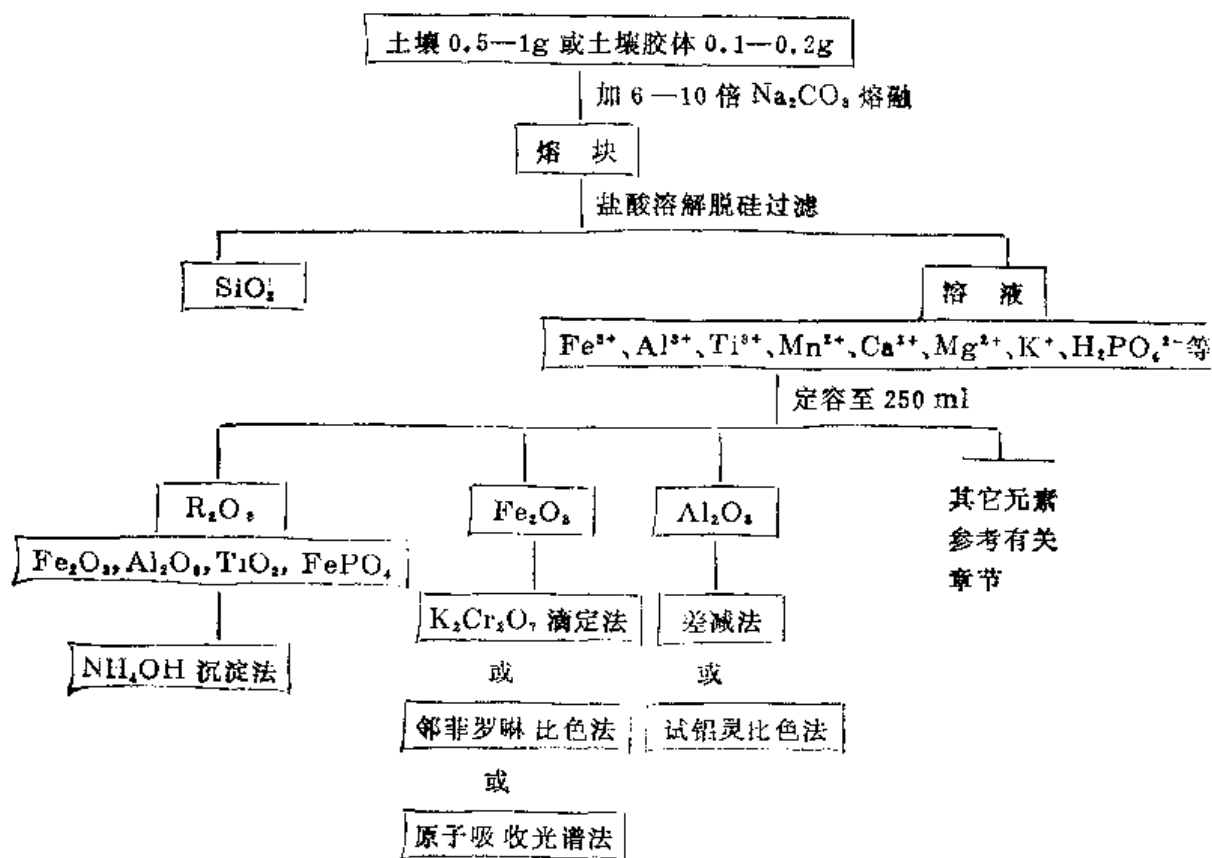


图 10—2 用 Na_2CO_3 碱熔法 Si、Fe、Al 分析图解

10-4.2 样品熔融（二）——偏硼酸锂（ LiBO_2 ）熔融法

10-4.2.1 原理 土壤样品与偏硼酸锂在石墨坩埚中高温熔融，其作用与 Na_2CO_3 相似。熔块用HCl溶解，制备成待测液。溶液中硅、铁、铝等可分别用重量法测定硅，络合滴定法测定铝和比色法或原子吸收光谱法测定铁。

10-4.2.2 主要仪器 石墨坩埚 50ml，其它同 10-4.1.2。

10-4.2.3 试剂

1. 偏硼酸锂（ $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）（二级）：将 $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 放在茂福电炉中 200℃灼烧 2—

3 小时, 失去结晶水, 取出冷却。在玛瑙研钵中磨细 (过 100 目筛) 贮于瓶中备用。

2. 石墨粉 (二级)。

10-4.2.4 操作步骤 称取烘干土样 (通过 100 目筛) $0.5 \times \times \times \text{g}$, 放在 9cm 定量滤纸上, 另称取 3.5g LiBO_2 倾倒在上述土样中, 用细头玻璃棒小心地充分拌均匀, 然后将玻璃棒在滤纸上擦干净, 将混合物包好。在石墨坩埚内放石墨粉, 使其衬垫成凹形, 将上述包好的混合物放在准备好的坩埚中。

石墨坩埚先放在普通电炉上炭化, 待黑烟燃烧完毕, 再将石墨坩埚移入茂福电炉中, 开始在 $500-600^\circ\text{C}$ 维持灼烧 10 分钟, 再升高到 900°C 熔融 15—20 分钟, 打开炉门稍冷, 取出坩埚冷却, 用两根细玻璃棒把熔块取出, 放在 250ml 硬质烧杯中 (如熔块表面粘有石墨粉, 用清洁毛笔刷净), 熔块颜色一般呈半透明灰色或淡绿色。

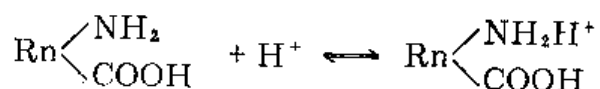
在有熔块的烧杯中, 加热的蒸馏水 20ml 和浓 HCl 5ml, 用玻棒搅拌数分钟, 至熔块全部溶解为止 (即得待测液 A)。

10-5 二氧化硅的测定

10-5.1 重量法

10-5.1.1 原理 样品经碳酸钠或偏硼酸锂熔融, 盐酸溶解熔块, 将溶液蒸发至湿润状态的盐类, 在浓盐酸介质中, 加入动物胶凝聚硅酸, 使硅酸脱水成二氧化硅沉淀, 然后过滤使与其他元素分离。沉淀经 $900-920^\circ\text{C}$ 灼烧, 称重, 即得二氧化硅含量。

动物胶是一种蛋白质, 在酸性介质中呈如下反应:



在酸性介质中, 硅酸的质点是亲水性很强的胶体, 带负电荷。动物胶在酸性介质中由于其质点吸附了氢离子而带正电荷。当温度在 70°C 时, 此二质点彼此中和即产生二氧化硅 (SiO_2) 的沉淀。动物胶凝聚硅酸进行脱硅的条件与盐酸浓度温度以及动物胶的用量有关。一般要求盐酸浓度在 $8N$ 以上, 温度控制在 70°C 左右为宜。

10-5.1.2 主要仪器 水浴锅等。

10-5.1.3 试剂

1. 1% 新鲜动物胶溶液: 称取 1g 动物胶溶于 70°C 的 100ml 蒸馏水中 (新鲜配制)。

2. 浓盐酸 (二级)。

3. 20% 硫氰化钾溶液。

10-5.1.4 操作步骤 将 10-4.1.4 (或 10-4.2.4) 节制备待测液 A, 用少许蒸馏水冲洗表面皿及烧杯内壁, 将烧杯的 $1/2-1/3$ 浸入预先加热的沸水浴锅中, 在通风柜中进行蒸干处理, 一直蒸至湿盐糊状^(注1), 加浓盐酸 20ml, 搅拌后放置过夜, 或者在水浴上 $80-90^\circ\text{C}$ 保温 20 分钟, 加 1% 新鲜动物胶^(注2) (事先保温至 70°C) 10ml 并搅拌数次,

在 70℃ 温度下维持 10 分钟, 将烧杯取出, 趁热用倾清法以快速无灰滤纸过滤, 再用热水或稀盐酸洗无高铁离子反应为止, 用 20% 硫氰化钾溶液进行检查, 滤液承接于 250ml 容量瓶中, 冷却后用水定容 (即得溶液 B), 作为铁、铝、钙、镁等系统分析的待测液。

将漏斗中的沉淀物连同滤纸包好, 放入已称至恒重的铂坩埚 (或瓷坩埚) 内, 然后放在通风橱中的电炉上由低温到高温进行灰化处理^(注3)。

将坩埚外部擦净, 放入高温电炉中经 900—920℃ 灼烧半小时, 取出稍冷后放入干燥器中冷却 20 分钟, 称重^(注4), 如此灼烧, 称重, 直至两次重量之差不超过 0.3mg 即可。同时必须做空白试验。

10-5.1.5 结果计算

$$\text{SiO}_2(\%) = \frac{(W_2 - W_1) - (W_4 - W_3)}{\text{烘干样品重}} \times 100$$

式中: W_1 ——试样测定用空坩埚重 (g);

W_2 ——试样灼烧后加空坩埚重 (g);

W_3 ——空白试验用空坩埚重 (g);

W_4 ——空白试验灼烧后加空坩埚重 (g)。

10-5.1.6 注释

(注1) 在水浴中浓缩时只能蒸至糊状, 切勿蒸得太干, 否则会形成不溶解的铁、铝、锰的碱式盐, 影响测定。

(注2) 1% 动物胶必须在 70—75℃ 时新鲜配制, 因动物胶在 70℃ 时活性最强。

(注3) 用铂坩埚灰化必须一次完成, 不能放置时间过长, 盖子有黑色碳粒必须烧尽, 否则对铂坩埚有影响。

(注4) 坩埚放入干燥器中冷却的时间要尽量一致, 称重时应越快越好, 因为 SiO_2 吸湿性强。

10-5.2 硅钼酸比色法

10-5.2.1 原理 土壤样品经 NaOH 熔融后, 用比色法测定硅是根据硅酸和钼酸作用在 pH1.0—2.0 时形成硅钼杂多酸, 这是一种黄色的络合物, 其分子式是 $\text{H}_4(\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40})$ 。Strickland (1952) 证实硅钼杂多酸络合物有两种形态, 在低酸度形成 α -硅钼杂多酸络合物, 在高酸度形成 β -硅钼杂多酸络合物。 β -硅钼杂多酸络合物的吸收峰几乎是 α -型的两倍。但 β -型是一种不稳定的 α -型聚合物, 在静置过程能自然转变成 α -型, 由于加热, pH 升高到 2.5 以上或有大量电解质存在这种反应加快。过去在硅的比色测定中很少考虑到硅钼杂多酸的这种形态变化, 因而由于测定时间延长 β -型转变成 α -型而使吸收峰降低。在硅的比色测定中 α -型比较稳定, 故常把溶液加热并用氯乙酸和氯乙酸铵溶液把 pH 缓冲到 3.0—3.7 使其形成 α -硅钼杂多酸络合物。但是 β -型的灵敏度高, 所以新近很多的方法采用 β -型的硅钼杂多酸比色。其条件是用硫酸作为酸化剂, 加足量的钼酸铵并保持温度在 18—30℃ 这样形成的 β -硅钼杂多酸比较稳定, 同时可限制 α -型的形成。

在硅的比色测定中可以用硅钼黄比色,也可以用硅钼蓝比色,后者加还原剂将高价钼还原成低价钼, α -型硅钼蓝呈蓝绿色,而 β -型硅钼蓝呈深蓝色, β -型比 α -型灵敏,硅钼蓝比色法比硅钼黄比色法灵敏,但硅钼蓝比色法容易产生较大误差(如果灵敏度没有规定要求)可以采用硅钼黄比色法,这可以减少还原过程。在硅钼蓝比色时可用亚硫酸氢钠和1,2,4-氨基萘酚磺酸还原。

比色法测定土壤硅的主要干扰是铁、磷和砷,磷砷和钼酸铵均能形成磷钼杂多酸和砷钼杂多酸络合物,这种络合物和硅钼杂多酸吸收波长一样。为此用酒石酸掩蔽磷和砷的干扰,同时还能掩蔽Fe的干扰。铁能沉淀钼酸盐故而阻碍硅钼黄络合物的形成,在硅钼蓝的比色中 Fe^{3+} 可以消耗还原剂或者引起硅钼黄络合物的过早还原。消除铁的干扰,还可以用调节波长的方法,使用650nm或660nm可减少铁的干扰。

10-5.2.2 仪器 镍坩埚(50ml)带盖用铅笔编号,分光光度计。

10-5.2.3 试剂

1. 15% (W/V) 的NaOH溶液: 溶解150g NaOH于850ml水中,贮塑料瓶中。
2. H_2SO_4 1N: 量取28ml浓 H_2SO_4 加在400ml水中,然后用水稀释成1L。
3. 四水钼酸铵溶液(0.3M的钼酸): 称取54g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,溶解在约800ml水中,用5N NaOH(约70ml)调节至pH7,定容到1L贮在塑料瓶中备用。
4. 酒石酸溶液20% (W/V): 称取100g酒石酸溶解在500ml水中,贮在塑料瓶中,如发霉,或产生大量沉淀时应重新配制新的溶液。
5. 还原溶液: 称25g亚硫酸氢钠(NaHSO_3)溶于200ml水中,称2g无水亚硫酸钠(Na_2SO_3)和0.4g的1,2,4-氨基萘酚磺酸溶解在25ml水中,将上面两种溶液混合,稀释至250ml,贮塑料瓶保存在冰箱中。

6. Si的标准溶液50ppm的Si: 把纯净的石英约5g放在浓HCl中浸泡1小时,然后用水洗净,干燥并在玛瑙研钵中研磨,使其通过0.1mm筛孔,放在坩埚内,在红热温度下短时间灼烧,冷却,贮在磨口广口瓶中。熔制标准溶液时,按照10-5.2.4中的(1)操作步骤处理,称取0.1070g石英细粉,放在已有NaOH的镍坩埚中,在具孔电炉上熔化,然后用水40ml溶解坩埚中熔块,移入600ml烧杯中,并用水冲洗坩埚,加1N H_2SO_4 (约66ml)酸化至pH1.5,移入1L容量瓶中,最后用水稀释至1L,贮塑料瓶中。此标准液含Si 50ppm。

含Si 5ppm标准液的配制: 吸取10ml 50ppm Si的标准溶液,用空白液(pH1.5)稀释至100ml,贮塑料瓶中备用。

7. H_2SO_4 1N: 量取28ml浓 H_2SO_4 加在400ml水中,然后用水稀释成1L。

10-5.2.4 操作步骤

(1) NaOH熔化: 用塑料量筒取10ml的NaOH两份,分别置于两个坩埚中,在电热板上蒸发至干(约需10分钟,可能会少许暴沸,可不考虑),冷却,其中一个坩埚除不加土样外,其它处理手续与加土样坩埚完全一样,获得空白溶液。

准确称取通过 100 号筛或磨得更细的已烘干土样 50mg (精确到 0.1mg) 放入其中一个坩埚内, 加盖, 将两个坩埚都放在具孔普通电炉上熔化, 由低温逐渐升高温度, 使坩埚底部达暗红色 (约 700—750°C) 维持 5—10 分钟, 然后取下坩埚, 冷却, 给坩埚中加水 40ml, 盖上过夜, 使熔物溶解, 或稍热加速溶解。将溶液全部移入 600ml 的烧杯中, 用水和带橡皮头玻棒擦洗坩埚, 将残留物并入烧杯中, 加 1N 的 H_2SO_4 (约 66ml) 酸化至 pH1.5, 将此溶液转入 1L 容量瓶中, 用水稀释定容, 作为硅的待测液。

(2) 硅钼黄比色法: 吸取含 Si 在 100—400 μ g 范围的待测液 [一般土壤吸取待测液 (10-5.2.4.(1) 10ml)] 移入 50ml 容量瓶中, 加 1N 的 H_2SO_4 10ml, 摇匀, 然后加 0.3M 的钼酸铵溶液 10ml, 用水定容, 充分摇匀, 在 5—20 分钟内用 420nm 波长, 20mm 光径比色杯, 测定其光密度。用空白校准光密度零点。

制作标准曲线: 吸取含 Si 50ppm 的标准溶液 0、2、3、4、5、6 和 8ml 分别移入 7 个 50ml 容量瓶中, 用空白液加到 10ml, 然后与待测液相同的方法显色。一般显色 5 分钟后比色, 则 Si 浓度分别为 0、2、3、4、5、6、8ppm。

所用玻璃器皿最好用 1:1HCl 充分淋洗, 然后再用水淋洗, 或者把 50ml 量瓶泡在 1:1HCl 中, 用前取出用水冲洗洁净。

显色时也可加酒石酸来掩蔽磷的干扰。重复间最大相差 Si% < 0.2。

(3) 硅钼蓝比色法: 吸取含 Si 5—50 μ g 范围内的待测液, 一般吸取待测液 [10-5.2.4 中的 (1)] 1—5ml 移入 50ml 容量瓶中, 补加空白液至 10ml, 加 1N H_2SO_4 10ml, 0.3M 钼酸铵溶液 10ml, 两分钟后, 加 20% 酒石酸 5ml, 随后加 1ml 1,2,4-氨基-萘酚-磷酸还原剂, 用水定容, 充分摇匀, 30 分钟后用 660nm 波长、10mm 光径比色杯, 测其光密度用空白液调节光密度零点。

制作标准曲线: 吸取含 Si 为 5ppm 的标准溶液 0、2、4、6、8、10ml, 分别移入 7 个 50ml 容量瓶中, 加空白液至 10ml, 用与待测液相同的方法显色, 30 分钟后比色, 则 Si 浓度为 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ppm。

10-5.2.5 结果计算

$$Si\% = \frac{\text{显色液 ppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{\text{土样烘干重} \times 10^4}$$

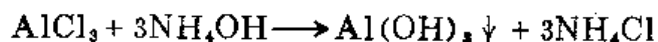
$$SiO_2\% = Si(\%) \times 2.14$$

10-6 铁、铝氧化物总量的测定——重量法

10-6.1 原理

铁、铝的测定是在分离硅以后的溶液中加入 NH_4OH 将它们沉淀为氢氧化物, 沉淀经灼烧成为氧化物, 通常称三氧化物或倍半氧化物, 用 R_2O_3 表示。因沉淀时溶液中磷和钛一起沉淀, 故必须从氧化物总量中减去 P_2O_5 和 TiO_2 得铁铝氧化物总量。

氢氧化铁、氢氧化铝的沉淀受溶液 pH 的控制，在适当酸度下，氢氧化铁和氢氧化铝沉淀



的溶解度最小，前者为 $4.5 \times 10^{-10} \text{g/l}$ ，后者为 $9.6 \times 10^{-9} \text{g/l}$ 。pH 近于 2 时，氢氧化铁开始沉淀，当 pH 等于 5 时，氢氧化铁沉淀完全从溶液中析出，pH 4.5 时，氢氧化铝开始沉淀，当 pH 在 6.5—7.5 时，则氢氧化铝沉淀完全析出。由于氢氧化铝是两性化合物，当 pH 增高至 7.5 以上时，氢氧化铝又开始溶解，重新进入溶液。所以在沉淀铁铝时，选用弱碱 NH_4OH 而不用 NaOH ，以利控制溶液的 pH。沉淀经灼烧后称重即得三氧化物的含量。

10-6.2 主要仪器

参考 10-4.1.2。

10-6.3 试剂

1. 2% (W/V) 硝酸铵溶液：称取化学纯 NH_4NO_3 20g 溶于水中，稀释成 1000ml 并用硝酸或氢氧化铵调至 pH 7。
2. 0.1N 硝酸银溶液：称取化学纯 AgNO_3 1.7g 溶于水中，定容至 100ml，贮于棕色瓶中。
3. 1:1 氢氧化铵。
4. 1:1 盐酸溶液。
5. 0.1% (W/V) 甲基红指示剂：溶解 0.1g 甲基红于 100ml 99% 酒精中。

10-6.4 操作步骤

吸取分离 SiO_2 (10-5.1.4) 后的滤液（即溶液 B）50ml 移入 250ml 的烧杯中。加热近沸，加甲基红指示剂 3—4 滴，滴加 1:1 NH_4OH ，边加边搅拌直到溶液红色褪去黄色出现为止。再过量加二滴（注 1），如果不易辨别时，可等沉淀落下后，观察上部清液的颜色。或者将烧杯上面游离的氨味吹去，再闻是否有氨味，如果有氨味，则表示沉淀完全。

将烧杯中沉淀物再热至近沸 1—2 分钟（注 2），趁热在快速无灰滤纸上过滤，在过滤期间，液体始终保持在 70—80℃，滤液和洗液收集在 600ml 的烧杯内。用 2% 的中性 NH_4NO_3 热溶液洗涤烧杯和沉淀 1—2 次，把滤纸和沉淀一起移入原烧杯中，约加 5ml 1:1 HCl 溶解沉淀，并用玻棒搅碎滤纸，加热水约 50ml。为了防止烧杯内容物的跳动将烧杯放在水浴中加热近沸，如上再用 NH_4OH 进行第二次沉淀（注 3），过滤。滤液仍盛原滤液杯中，备作钙镁测定之用。

用 2% NH_4NO_3 热溶液洗涤，直至无 Cl^- 反应为止（用 0.1N AgNO_3 溶液检查）。

将滤纸和沉淀移入已知重量的瓷坩埚中，在电炉上碳化、灰化，置于 950℃ 高温电炉

中灼烧, 在浓 H_2SO_4 干燥器(注4)中冷却称重, 直至恒重。

10-6.5 结果计算

$$\text{R}_2\text{O}_3\% = \frac{W_2 - W_1}{\text{烘干样品重}} \times \text{分取倍数} \times 100$$

式中: W_1 ——瓷坩埚重(g);

W_2 ——瓷坩埚加 R_2O_3 重(g);

分取倍数——待测液(B)总体积(ml)/吸取待测液毫升数。

10-6.6 注 释

(注1) 氨水的加入在接近终点时, 必须减缓加入的速度, 至少每隔2—3秒加入1滴。

(注2) 在沉淀氢氧化物以后的加热时间不要过长, 也不要煮沸, 否则一方面将使沉淀变成粘性的稀泥状, 难于过滤, 又可能吸收空气中 CO_2 生成 CaCO_3 的沉淀。另一方面过长的加热时间将导致氯化铵的解离生成游离酸后, 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶解, 如发生溶液有回复成酸性的现象(指示剂变红色)应立即补加氨水至复呈碱性(溶液变黄色)。

(注3) 由于氢氧化物沉淀易引起对镁等离子的共同沉淀, 故必须进行二次沉淀, 一定量氯化铵的存在, 亦会防止镁等离子的共同沉淀。

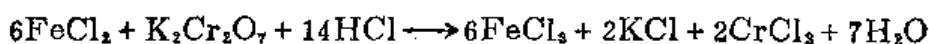
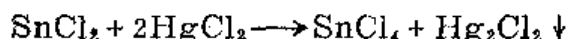
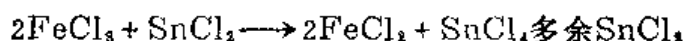
(注4) 氧化铝具有强烈的吸水性, 因此必须在硫酸干燥器内冷却, 并迅速称重。

10-7 铁的测定

土壤全铁的测定, 可以在分离硅以后的溶液中测定; 也可以在灼烧过的 R_2O_3 沉淀用焦硫酸钾熔融, 用 HCl 溶解制备得到的溶液测定铁。铁的测定可以用重铬酸钾容量法、邻啡罗啉比色法或原子吸收光谱法。

10-7.1 重铬酸钾容量法

10-7.1.1 原理 将分离 SiO_2 后的滤液, 用 SnCl_2 将 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 用 HgCl_2 氧化过剩的 SnCl_2 , 以二苯胺磺酸钠(钒)作指示剂, 用标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定, 从 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的消耗量计算 Fe 的含量。主要反应如下:



10-7.1.2 主要仪器 滴定管(25ml) 酸式。

10-7.1.3 试剂

1. 2%氯化亚锡溶液: 称取1.00g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解于3ml浓 HCl 中, 用水稀释至50ml。由于 SnCl_2 易被空气氧化失去还原作用, 一次不宜多配, 最好现配现用。

2. 硫酸—磷酸混合液：量取 50ml 浓 H_2SO_4 缓缓倒入 500ml 水中，冷却后，加 50ml 浓 H_3PO_4 ，加水稀释至 1L。

3. 二苯胺磺酸钠（钡）指示剂：称取 0.50g 二苯胺磺酸钠（钡）溶于 100ml 水中。

4. 氯化汞饱和溶液：称取约 10.00g HgCl_2 加在 100ml 水中，振荡，澄清后，用其清液。

5. 0.0125N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液：准确称取经 130℃ 烘干的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 粉末（二级）0.6135g 于 250ml 烧杯中，用少量蒸馏水溶解后，移入 1L 容量瓶中用水定容。

10-7.1.4 操作步骤 吸取脱硅后的系统分析待测液（10-5.1.4）即溶液 B（注 1）10—50 ml（视铁含量而定）于 250ml 烧杯中，在通气柜电热板上蒸发溶液体积至 10ml 左右，乘热滴加 SnCl_2 溶液至黄色完全褪去，再加 2 滴（不得超过），在水槽中冷却，加 HgCl_2 溶液 5ml（注 2）加硫酸—磷酸混合液 100ml，指示剂 5 滴，用标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定至呈稳定的紫色即为终点。

10-7.1.5 结果计算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{V \times N \times 0.07985 \times \text{分取倍数}}{\text{烘干样品重}} \times 100$$

式中：V——标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 消耗体积（ml），

N——标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 当量浓度，

0.07985——每毫克当量 Fe_2O_3 的重（g），

分取倍数——溶液 B 总体积/吸取待测液体积。

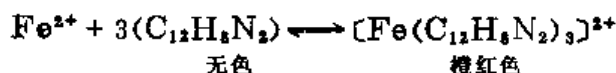
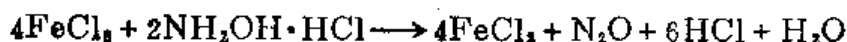
10-7.1.6 注释

（注 1）直接从 SiO_2 分离后的滤液测定 Fe，由于溶液中有微量铂的存在，在滴定时可能引起干扰。

（注 2）在用 SnCl_2 还原后，加入 HgCl_2 时，溶液应产生白色丝状沉淀，否则，如有黑色汞产生，这是因为 SnCl_2 用量过多，则必须重做。 $\text{SnCl}_2 + \text{HgCl}_2 \rightarrow \text{SnCl}_4 + \text{Hg} \downarrow$ 如果不产生白色丝状沉淀，表示 SnCl_2 用量不足。

10-7.2 邻啡罗啉比色法

10-7.2.1 方法原理 在比色分析中，首先将铁用盐酸羟胺还原成二价铁，在 pH2—9 的范围内，二价铁与邻啡罗啉反应生成橙红色的络合物 $[(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3\text{Fe}]^{2+}$ ，借此进行比色测定。反应如下：



这种反应对 Fe^{2+} 很灵敏，形成的溶液颜色至少可以保持 15 天不变。当溶液中有大量 Ca 和 P 时，反应酸度应大些，以防 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀的形成。用邻啡罗啉比色测铁，几乎不受土壤中其它离子的干扰，甚至其它离子的含量比 Fe^{3+} 大 200—500 倍时皆无明显干扰。

干扰。但有高氯酸盐,则会生成高氯酸邻位二氮杂菲($C_{12}H_8N_2 \cdot HClO_4$)产生干扰。

用这种方法可以在同一样品中分别测定 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,在溶液中无还原物存在时,可以用邻啡罗啉先测定 Fe^{2+} ,然后加还原剂还原 Fe^{3+} ,再测定所形成的 Fe^{2+} ,即得土壤溶液中全Fe含量。在显色溶液中Fe含量在0.1—3ppm时,用510nm波长、10mm光径比色杯,则颜色深浅符合Beer定律。

10-7.2.2 试剂

1. 10% (W/V) 的盐酸羟胺溶液:称取10g化学纯 $NH_2OH \cdot HCl$ 溶于水中,定容至100ml。

2. 0.1%的邻啡罗啉显色剂:称取0.1g邻啡罗啉溶于100ml水中,若不溶可稍加热(80℃)。

3. 1N醋酸钠溶液:称82.03g CH_3COONa 溶于水中,定容至1000ml。

4. 盐酸: HCl 6N。

5. 铁标准溶液(100ppm和10ppm):称取0.7022g分析纯未氧化的 $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 或0.1000g优级纯金属铁粉或铁丝(先用盐酸洗去表面氧化物)溶于5ml 6N HCl 中。加热溶解,冷却后移入1000ml容量瓶中,定容摇匀,即为100ppm的铁标准液,吸取此液100ml于1000ml容量瓶中,加6N HCl 50ml,加水定容,即为10ppm Fe标准液。

10-7.2.3 操作步骤 吸取分离 SiO_2 后的待测液(10-5.1.4) 1—5ml移入50ml的量瓶中,吸取待测液的数量根据Fe的含量(待测液的黄色深浅估量)而定(注)。加少量水冲洗瓶颈,加入10%的盐酸羟胺溶液1ml摇匀,加1N醋酸钠溶液7ml(必要时,用pH计测定溶液pH值,如果溶液pH值不在3—5时,另取1份待测液,如上述处理,加水至55ml,滴加6N HCl ,使溶液达pH4左右,所用 HCl 滴数作为以后待测液添加6N HCl 的标准),再加0.1%的邻啡罗啉溶液10ml进行显色定容,半小时后比色(波长选用510nm,比色杯光径10mm)。读取吸收值。

标准曲线的绘制:吸取10ppm Fe标准液0,0.25,5.0,7.5,10.0,12.5,15ml,分别置于7个50ml量瓶中,加少量水冲洗瓶颈,然后按待测液显色步骤进行显色,则Fe浓度分别为0,0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3ppm。以吸收值作为纵坐标,以Fe ppm作为横坐标,绘制标准曲线或计算其ppm计算因素。

从标准曲线上查出Fe ppm数,或用计算因素直接计算出ppm。

10-7.2.4 结果计算

$$Fe(\%) = \frac{(\text{显色液} Fe_{ppm} - \text{空白试验液} Fe_{ppm}) \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{\text{样品干重} \times 10^4}$$

$$\text{或} Fe_2O_3(\%) = \frac{(\text{显色液} Fe_{ppm} - \text{空白试验液} Fe_{ppm}) \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数} \times 1.43}{\text{样品干重} \times 10^4}$$

式中: 1.43——Fe换算成 Fe_2O_3 的系数。

10-7.2.5 注释

(注) 吸取待测液的量应根据含铁量而定, 尤其是土壤胶体样品不宜多取(可根据脱硅的系统分析待测液的黄色深浅而定)。

10-7.3 原子吸收光谱法

10-7.3.1 原理 将分离 SiO_2 后的滤液(即10-5.1.4)可用原子吸收光谱法测定Fe(原子吸收光谱法的基本原理参看 19-2)。此溶液中盐酸的浓度约为 $0.75N$, 钠离子浓度约为3%, 标准溶液中加入相应量的 NaCl 和盐酸, 消除干扰。样品中Al、P和高含量的Ti对Fe的测定有干扰, 当加入1000ppm的锶(以 SrCl_2 形式加入)时, 即能消除干扰。

10-7.3.2 主要仪器 原子吸收分光光度计。

10-7.3.3 试剂

1. 铁标准溶液: 称取1.000g高纯金属铁溶解于60ml1:1盐酸中, 加少许 HNO_3 氧化后, 用去离子水准确稀释至1L(此液 HCl 浓度为 $0.1N$), 即得1000ppmFe的标准溶液。取吸取此溶液10ml, 用水准确稀释至1L, 即得10ppmFe标准液。

2. 3% 氯化锶溶液: 称取30g氯化锶($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 二级)加去离子水溶解后, 再稀释定容至1L。

10-7.3.4 操作步骤 吸取分离 SiO_2 (10-5.1.4)后的滤液(即溶液B)2—5ml, 至100ml容量瓶中, 加3% SrCl_2 溶液10ml, 用去离子水稀释定容, 按下列仪器参数, 在原子吸收分光光度计上用248.3nm波长测定其吸收值。即可从标准曲线上查得溶液中Fe的浓度, 计算样品中Fe的含量。

操作条件

波	长	248.3nm	
火	焰	空气-乙炔、氧化型(贫燃气、蓝色)	
灵	敏	度	0.12 $\mu\text{g}/\text{ml}$ /1%吸收
光	源	空心阴极灯	

注: 其他条件参照仪器说明书。

标准曲线的绘制: 吸取10ppm Fe标准溶液0, 2.50, 5.00, 10.00, 15.00, 20.00, 30.00ml分别放入100ml容量瓶中, 各加3% SrCl_2 溶液10ml, 用去离子水稀释至刻度。即相当于含Fe分别为0, 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 3.00ppm, 与待测样品相同的仪器条件在原子吸收分光光度计上测定Fe, 并绘制标准曲线。

10-7.3.5 结果计算

$$\text{Fe}_2\text{O}_3(\%) = \frac{C \times \text{滤液总体积} \times \text{稀释倍数}}{\text{烘干土样重} \times 10^4} \times 1.4296 \times 100$$

式中: C——从标准曲线查得Fe的ppm数;

滤液总体积——250ml;

稀释倍数——100/2(或5);

1.4296——由Fe换算成Fe₂O₃的常数。

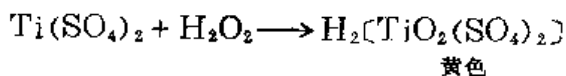
10-8 钛的测定

钛以钛铁矿FeTiO₃存在于岩浆岩中,在花岗岩、片麻岩和变质石灰岩中,以红金石TiO₂形态存在。在土壤中钛是与铁质红壤化作用有关,所以在热带土壤中含量较多,钛在土壤中的含量变化很大,在砂质土壤中可以低于0.1%,而在华南红壤可高达7—8%,一般土壤在0.5%左右。

测定土壤中的Ti首先要将Ti熔化进入溶液,然后再进行Ti的测定,钛的测定多用过氧化氢比色法。或变色酸比色法。

10-8.1 过氧化氢比色法

10-8.1.1 原理 钛在酸性介质中与过氧化氢作用生成黄色的高钛(Ti⁴⁺)酸络合物。



有色溶液的深浅与溶液的酸度有关,酸度越大,则颜色越浅,测定时应将H₂SO₄酸度控制在1.5—3.5N之间,颜色的深浅也随溶液的温度升高而加深,最好控制在20—25℃比较适宜。

10-8.1.2 主要仪器 分光光度计。

10-8.1.3 试剂

1. 浓HNO₃。

2. 浓H₂SO₄, 18NH₂SO₄, 2NH₂SO₄。

3. 30% H₂O₂。

4. 钛的标准溶液: 准确称取经500℃灼烧的TiO₂(二级)0.2500g于100ml烧杯中,加(NH₄)₂SO₄(二级)15g,浓H₂SO₄25ml,在通风柜中的电炉上加热至溶液透明,取下冷却,给500ml量瓶中加入水400ml,然后将烧杯中溶液转入容量瓶中,并用10.0ml 1:1 H₂SO₄洗涤烧杯,并入容量瓶中,再用少量水洗涤,用水定容,此溶液含H₂SO₄约为2N,含Ti300ppm或TiO₂500ppm。

Ti60ppm或TiO₂100ppm标准液: 吸取上述Ti标准液100ml用2NH₂SO₄稀释至500ml。

10-8.1.4 操作步骤 吸取脱硅后(10-5.1.4)待测液50ml,移入100ml烧杯中,在通风橱内加热浓缩至5ml左右加浓HNO₃5—10ml,在通风橱电热板上消化蒸干,以除去

HCl 及 Cl^- 和 F^- ，同时破坏溶液中所加的动物胶，用少量水冲洗杯壁。然后再加浓 H_2SO_4 3—5ml，再消化蒸至糊状，体积约 1ml，赶出 HNO_3 ，反复处理 3 次。用少量水（约 15ml）和 1ml H_2SO_4 溶解残渣，过滤，用水洗涤 3—5 次，每次用水 5ml 左右，将滤液和洗液皆收入在 50ml 量瓶中，补加浓 H_2SO_4 1.5ml，再加水使体积约 45ml，加 30% H_2O_2 1ml 显色，定容，半小时后，用 420—430nm 波长，10 或 20mm 光径比色杯进行比色，读取光密度。在标准曲线上或用比色计算系数计算出待测液中 Ti 的 ppm 数。

标准曲线的制作：准确量取 100ppm TiO_2 标准液 0、2.5、5.0、7.5、10、15ml 分别置于 6 个 50ml 容量瓶中，用 2N H_2SO_4 加至 45ml，然后与待测液相同方法显色测定。

10-8.1.5 结果计算

$$\text{土壤中 TiO}_2\% = \frac{C \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{\text{烘干土样重} \times 10^4}$$

式中：C——由标准曲线查得 TiO_2 的 ppm 数；

分取倍数——滤液总体积/吸取待测液体积。

10-8.2 变色酸比色法

10-8.2.1 原理 变色酸或铬变酸(chromotropic acid) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$ (1,8-二羟基萘-3,6-二磺酸钠) 与钛能形成红棕色络合物，络合物的颜色深浅与溶液 pH 关系密切，在 pH11 时变色酸与钛生成的红棕色络合物颜色比较稳定，可用来比色测定钛。高价铁离子和铬酸离子等对测定钛都有干扰，可加抗坏血酸还原剂消除干扰，氟离子能降低络合物的颜色，应去除之。比色范围氧化钛 0—5ppm。

10-8.2.2 试剂

1. 变色酸显色剂：5% 水溶液，现配现用。

2. 抗坏血酸：5% 水溶液，现配现用。

3. 0.1% 2,6-二硝基酚指示剂：水溶液。

4. 氢氧化铵：1:1 NH_4OH 。

5. 盐酸：1N HCl 。

6. Ti 标准液：同 10-8.1.3 中的 4。

10-8.2.3 操作步骤 吸取 Na_2CO_3 熔化，HCl 脱硅后 (10-5.1.4) 滤液 5—10ml (含 $\text{TiO}_2 < 250\mu\text{g}$) 于 50ml 量瓶中，加 5% 抗坏血酸 5ml，加水至 35ml 左右，加 2,6-二硝基酚指示剂 2 滴，用 1:1 NH_4OH 中和到出现黄色，再用 1N HCl 使黄色刚好消失再加 1N HCl 4.5ml，最后加变色酸显色剂 3ml，定容，10 分钟后用 470nm 波长、10mm 光径比色杯进行比色，在标准曲线上查出待测液中 Ti 的 ppm 数或用比色系数计算出 Ti 的 ppm 数。

标准曲线的绘制：吸取 50ppm TiO_2 标准溶液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml 分别

置于6个50ml容量瓶中,与待测液相同方法显色测定,其相应 TiO_2 浓度为0, 1, 2, 3, 4, 5ppm。

10-8.2.4 结果计算 同10-8.1.5。

10-9 铝的测定

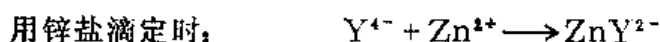
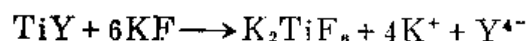
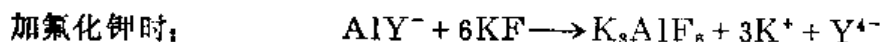
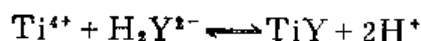
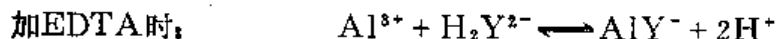
铝的测定常采用的方法是从测得的铁铝氧化物总量(R_2O_3)中减去 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 P_2O_5 而得 Al_2O_3 。因此,必须从重量法测得 R_2O_3 总量和其他三个分量才能求得。由于测定 R_2O_3 总量的重量法繁琐费时,因此近年来多采用比色法、氟化钾取代EDTA容量法或氟电极法或原子吸收光谱法(乙炔/ N_2O)测定,这样可以省去 R_2O_3 总量的测定。

10-9.1 差减法

$$\text{Al}_2\text{O}_3(\%) = \text{R}_2\text{O}_3\% - (\text{Fe}_2\text{O}_3\% + \text{TiO}_2\% + \text{P}_2\text{O}_5\%)$$

10-9.2 氟化钾取代EDTA容量法

10-9.2.1 原理 待测液中加入过量的EDTA,在pH6的条件下,加热煮沸,使与铁、铝、钛等元素络合,用锌盐回滴过量的EDTA。再加入氟化钾进行煮沸,则氟化钾将把与铝、钛络合的EDTA取代到溶解液中,再用锌盐滴定释放出来的EDTA。反应式如下:



式中, Y——代表EDTA;

In——代表二甲酚橙指示剂;

AlY (TiY)——代表EDTA与铝(钛)所形成的无色络合物;

ZnY ——代表指示剂与锌所形成的络合物。

由于在pH6条件下氟化钾取代络合物的选择性很强,只能将与铝、钛络合的EDTA取代出来,而不能将Fe、Cu、Pb、Zn等金属络合的EDTA取代出来,故它们不干扰测定。因此,所测得的是铝、钛含量,只须减去钛量即得铝量。

10-9.2.2 主要仪器 滴定管(50ml)等。

10-9.2.3 试剂

1. 2%二甲酚橙指示剂: 2g二甲酚橙溶于100ml水中。

2. pH6 醋酸—醋酸铵缓冲液: 60g NH_4OAc 和 2ml 冰醋酸溶于水后, 定容至 1L。必要时用稀醋酸和 NH_4OH 调节 pH (可用 pH 计调节)。

3. 0.015M 醋酸锌标准溶液: 称取 3.3g 醋酸锌 $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ 加冰醋酸 1—2 滴, 定容至 1L (必要时过滤), 用下述方法标定。

(1) 取 0.0150M EDTA 标准溶液 10.00ml, 加 1 滴二甲酚橙指示剂, 用 1:1 NH_4OH 调到紫色, 再用 2% HCl 调到黄色, 加 pH6 缓冲液 5ml, 用待标定的醋酸锌溶液滴定到微紫色, 计算其浓度。

(2) 取含 0.005g 三氧化二铝标准溶液, 用与待测液的同样操作步骤 (见本法) 进行标定, 计算出每毫升醋酸锌相当于三氧化二铝克数 (即表示滴定度)。

4. 三氧化二铝标准溶液: 准确称取 700℃ 灼烧过的三氧化二铝 0.2500g, 放入有 3g 无水 Na_2CO_3 的铂坩埚中, 搅拌均匀, 在高温电炉中经 1000℃ 熔融 1 小时, 取出稍冷, 加少量水, 使熔块与坩埚分离, 将熔块移入烧杯中再加 30ml 浓 HCl 溶解溶块, 待溶液清亮后移入 250ml 量瓶中定容, 摇匀, 该溶液即为每毫升中含三氧化二铝 1mg。

5. 0.015M EDTA 标准溶液: 称取分析纯 EDTA 二钠盐 5.580g, 用无二氧化碳蒸馏水溶解, 定容 1L, 并用钙的标准溶液标定之 (参看 7-3.2.2)。

6. 0.1% 对硝基酚指示剂。

10-9.2.4 操作步骤

1. 吸取上述脱硅后的 (10-5.1.4) 滤液 20ml, 移入 250ml 三角瓶中, 煮沸 1—2 分钟, 以破坏动物胶。然后加 0.015M EDTA 标准溶液 25ml, 加水 70ml, 加热 80—90℃, 再加 0.1% 硝基酚指示剂 3 滴, 用 1:1 氢氧化铵调至黄色, 然后再用 1N HCl 调至无色, 加 pH 缓冲液 12ml, 放入沸水浴中煮 10 分钟, 冷却, 再加二甲酚橙指示剂 6 滴, 用醋酸锌标准溶液滴定至刚变红紫色 (此次滴定不必记用量)。

2. 加 20% 氟化钾溶液 10ml, 摇匀, 再在沸水浴加热煮 5 分钟, 冷却至室温, 补加二甲酚橙指示剂 6 滴, 再用醋酸锌标准液滴定至刚变红紫色, 记下醋酸锌用量的毫升数 (V)。

10-9.2.5 结果计算

$$\text{Al}_2\text{O}_3\% = \left(\frac{M \times V \times 0.05098 \times 100}{W} \right) - (\text{TiO}_2\% \times 0.6381)$$

式中, M ——醋酸锌克分子浓度;

V ——滴定时消耗标准醋酸锌的毫升数;

W ——滴定时吸取待测液毫升数相当的样品重;

0.05098——每 1 毫克分子量相当三氧化二铝的克数;

0.6381——将二氧化钛量换算为相当于三氧化二铝量的换算因数。

10-10 土壤活性硅的测定

10-10.1 概 述

活性硅是土壤中的有效硅，易于被植物吸收。在土壤中以无机胶体形态存在，它们在土壤中有一定的数量。随土壤条件和气候条件的差异，它们在土壤中的含量也会有比较大的变化。在热带和亚热带土壤中活性硅含量高于寒带和温带。在水稻土中含量高于旱作土壤。

土壤中活性硅的含量是与土壤矿物种类、pH大小、倍半氧化物的多少、矿物表面状态、有机酸、水分含量等有关。土壤有机酸如腺甙三磷酸盐（ATP）、藻朊、氨基酸等都能增加硅的溶解作用，而吸附在硅酸表面的阳离子如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等由于在硅酸表面形成较难溶的胶膜而阻止硅酸的溶解。在新破裂的石英表面常会出现大量的活性硅。

在倍半氧化物体系中，pH8—10时硅被吸附的力量最强，用下面反应来说明这种机制：



在这种体系中倍半氧化物的作用就像活性硅的“储蓄所”，故而增加硅的有效作用。

活性硅的含量，在地下水中一般约为5—30ppm，而土壤中约为1—40ppm，在田间持水量条件下一般约为15—20ppm，当土壤湿度发生变化则活性硅含量也会相应变化。但土壤反复干湿交替会改变硅酸的凝聚和溶解间的动力关系，这就增加了含水量在饱和湿度以下测定活性硅的困难。因而希望在自然湿度条件下测定土壤活性硅，浸提活性硅之前防止土壤风干，但由于样品处理困难，不易称取代表性样品，故仍常用风干土测定。

浸提土壤活性硅的浸提剂有草酸—草酸铵、焦性磷酸钠、柠檬酸、乙酸—乙酸钠以及弱酸、弱碱等。而HOAc-NaOAc缓冲液浸提法应用较广。

10-10.2 土壤活性硅的测定（HOAc-NaOAc缓冲液浸提——硅钼蓝比色法）

10-10.2.1 原理 见10-5.2.1。

10-10.2.2 试剂

1. pH4.0 HOAc—NaOAc 缓冲液：量取冰 HOAc（二级）49.2ml于1000ml烧杯中，加分析纯 NaOAc14.0g 加水溶解成1000ml，必要时用1NHOAc或1NNaOH调节至pH4.0。

2. H_2SO_4 ：1N、6N。

3. 5%（W/V）钼酸铵溶液：称取 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ （二级）50g，用水溶解稀释至1L。

4. 5%（W/V）草酸溶液：称取50g分析纯 $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 用水溶成1L。

5. 5%（W/V）硫酸亚铁铵溶液：称取5g（二级） $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ ，溶

在 100ml 6N H_2SO_4 溶液中，用时再配。

6. SiO_2 标准溶液：称取 105℃ 烘干的纯 SiO_2 细粉 0.1000g，放入镍坩埚中，加 NaOH 2g，在具孔电炉上熔化，用水 40ml 溶解熔块，必要时稍热，或放置过夜。将溶液移入 1000ml 量瓶中，用水定容，贮塑料瓶中备用，此标准液含 SiO_2 100ppm。吸取此液 50ml¹ 移入 100ml 量瓶中用水定容成 100ml，则为 50ppm 的 SiO_2 标准液备用。

10-10.2.3 操作步骤 称取通过 1mm 筛孔风干土壤 10.00g，放入 250ml 塑料三角瓶中加入 100ml 乙酸—乙酸钠缓冲液，塞好，摇匀，放在 40℃ 恒温箱中平衡 5 小时，每小时摇动一次。取出，用干滤纸过滤，滤液盛于干三角瓶中，弃去初滤液，将此滤液作为硅的待测液。

吸取活性硅待测液 1—5ml（含 SiO_2 25—250 μg ）于 50ml 量瓶中，加水至 12ml 左右，加 1N H_2SO_4 3ml，5% 钼酸铵 5ml，摇匀后放置 10 分钟，再依次加入 5% 草酸 5ml，5% 硫酸亚铁铵 5ml，用水定容，放置 20 分钟后，用 660nm 波长，10mm 光径比色杯进行比色。

标准曲线绘制：吸取 50ppm SiO_2 标准液 0、0.5、1、2、3、4、5ml 分别置于 7 个 50ml 量瓶中，加与待测液相同量的浸提剂，加水至 12ml 左右，然后按待测液显色方法处理，则标准系列中 SiO_2 浓度分别为 0、0.5、1、2、3、4、5ppm，在方格纸上以纵坐标为吸收值，横坐标为 SiO_2 浓度 ppm。

10-10.2.4 结果计算

$$\text{土壤中活性SiO}_2\% = \frac{\text{显色液SiO}_2 \text{ ppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{\text{烘干土重} \times 10^4}$$

10-11 游离氧化铁的测定——DCB浸提比色测 Fe 法

在岩石中含有丰富的铁（占5%），因而一般土壤中铁的含量比较高，是土壤中的重要成分。土壤中铁存在的主要形态是含水氧化物，其溶解度受pH的控制，在pH6.5—8.0降至最低，因此在石灰性土壤上生长的某些植物感到缺铁，发生缺绿病，而在淹水条件下，又常常产生亚铁毒害的问题。此外，土壤中游离氯化铁的变化常是研究灰化作用和红壤化作用的重要项目之一。同时研究磷酸盐的固定作用、游离氧化铁的含量也是很重要的，下面介绍DCB浸提比色测定法。

10-11.1 方法原理

该法是连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠（简称DCB）处理土壤，然后用比色法测定铁的含量。

用连二亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ）分离游离氧化铁是与pH有关，适宜pH为7.3，为保证浸提过程中pH不发生变化，在溶液中加入 NaHCO_3 。柠檬酸钠能和溶出的铁形成络合

物，并有缓冲作用，使 $\text{pH} > 6.5$ ，防止 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 分解。这样，即可保持氧化铁溶出的速率，又可防止 FeS 和 S 凝胶的发生，此法优点是：（1）对其它矿物溶蚀较少，（2）操作简便在时间一定的条件下，连二亚硫酸钠的用量在 2.5—20% 都不会影响铁的溶出量，（3）再现性好。

10-11.2 仪 器

离心机（4000转/分），80ml离心管。

10-11.3 试 剂

1. 0.3M柠檬酸钠：称取分析纯 $\text{Na}_3\text{O}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 88.23g，用水溶解稀释至 1L。
2. 1M重碳酸钠：称取分析纯 NaHCO_3 84.01g，用水溶解稀释至 1L。
3. 连二亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）：粉状。
4. 饱和氯化钠：100ml 水加 NaCl 40g。
5. NaCl ，1N。
6. 丙酮。

比色法所用其它试剂和Fe 标准溶液参看10-7.2.2和10-7.2.3节。

10-11.4 操作步骤

1. 游离氧化铁的浸提：称取通过 0.25mm 筛孔土样 0.5—1.0g（粘粒 0.1—0.3g）（精确到 0.5mg）置于 80ml离心管中，加柠檬酸钠溶液 20ml， NaHCO_3 溶液 2.5ml，在水浴上热至 80°C ，加固体连二亚硫酸钠约 0.5g，不断搅动 15 分钟，冷却后离心（2000—3000转/分），如溶液不清可加饱和 NaCl 5ml，对水铝石土壤再加丙酮 5ml。将清液倾入 250ml量瓶中，如上重复处理 1—2 次，最后用 1N NaCl 洗涤离心管中残渣 2—3 次，洗液并入量瓶中，定容供测 Fe 之用。也可供铝、锰、硅测定之用。

2. 铁的比色测定：吸取待测液一定体积（含Fe0.03—0.2mg）移入 50ml量瓶中，加 10% 盐酸羟胺 1ml，摇匀，静置片刻，再加 1N NaOAc 5ml，把溶液 pH 调至 3—6，然后加 0.1% 邻菲罗啉 10ml 摇匀，定容，半小时后在 510nm 波长比色，铁标准液比色同上（参看 10-7.2.3）。

铁也可用AAS法测定。

10-11.5 结果计算

$$\text{土壤Fe}\% = \frac{\text{显色液Feppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{\text{烘干土重} \times 10^4}$$

$$\text{土壤中Fe}_2\text{O}_3\% = \text{土壤中Fe}\% \times 1.43$$

参 考 文 献

- 〔1〕 郑春荣等, 土壤全量快速分析——碳酸锂-硼酸、石墨粉坩埚熔样法, 《土壤》17, 34—35 1985。
- 〔2〕 张效朴等, 土壤有效硅测定方法的研究, 《土壤》14, 188—192 1982。
- 〔3〕 何群等, 土壤中游高铁和络合铁的测定《土壤》15, 242—244 1983。
- 〔4〕 许祖贻等, 土壤中无定形氧化铁的测定, 土壤通报, 1980年第6期32—35。

第十一章 土壤中微量元素的分析

微量元素是指土壤中含量很低的化学元素,这些元素的含量范围一般为 $n \times 10^{-4}$ — $n \times 10^{-3}\%$,即百万分之几到十万分之几。有的则少于百万分之一。土壤中微量元素的研究涉及到地球化学、农业化学、植物生理、环境保护等许多领域。微量元素有硼、锰、铜、锌、铁、钼、氯,此外,近年来还证实了钴及钒是豆科植物所必需的微量元素。随着高浓度化肥的施用,各国发生微量元素缺乏的情况愈来愈普遍,有的时候,缺乏微量元素会成为提高农作物产量的限制因素,严重缺乏时甚至会颗粒无收。土壤中微量元素在植物体中的缺乏量、适量及致毒量之间,一般只有一个狭窄的范围,因此土壤中微量元素不仅有不足的问题,也有过多毒害的问题。这些问题的发生,与土壤中微量元素的供给情况有密切的关系。土壤中微量元素的供给情况是由土壤类型和土壤条件决定的。明确土壤中微量元素的含量、分布、形态、转化的规律,有助于对微量元素供给情况作出较准确的判断。

土壤中各种微量元素的含量变幅很大,由于土壤类型和成土母质不同,微量元素的含量波动可达一百倍甚至超过一千倍(表 11—1)。而各类土壤中的常量元素含量的变化则很少超过五倍的。

表 11—1 我国土壤中微量元素含量*

元 素	含 量 (ppm)	平均含量(ppm)
硼	痕迹—500	64
钼	0.1—6.0	1.7
锌	3—750	100
铜	3—300	22
锰	42—5000	74

* 刘锦,中国土壤的合理利用和培肥。

对土壤中微量元素的可给性产生重要影响的土壤条件有土壤反应、氧化还原电位、通透性和水分状况等,其中以土壤反应的影响最为突出,土壤中的铁、锌、锰、硼的可给性因土壤 pH 值升高而降低,而钼则有相反的趋势。所以在石灰性土壤常常出现锰、铁、锌、硼的缺乏现象,在酸性土壤中则常常出现钼的缺乏。在酸性土壤上施用石灰,有时会引起“诱发性缺乏”,出现缺硼、锰现象。

我国缺锌和锰的土壤主要分布于北方(包括长江中下游的中性和石灰性,水稻土);而缺乏硼和钼的土壤主要分布于我国东半部;对大多数土壤来说,铜的供给适度。

土壤中微量元素以多种形态存在,一般可以区分为四种,存在于土壤溶液中的,称水

溶态；吸附在固体物表面的，称交换态；与有机质结合在一起的，称螯合态；以及存在于次生和原生矿的，称矿物态；前三种对植物有效，其中尤以交换态和螯合态最为重要，因此它们的提取是微量元素分析的重要环节，本章将介绍国内外微量元素全量和有效成分的提取和测定。

土壤微量元素的分析除了对提取剂的选择以外，溶液中元素的测定，则主要是分析化学的内容。近年来，由于分析化学和仪器分析的发展很快，也反映在土壤和植物微量元素的分析工作中。新的仪器分析方法，使土壤和植物微量元素分析趋于自动化，能够大规模的，快速而准确的进行分析。繁琐而长的比色分析法为近代的仪器分析法所代替，从而省略了许多分离和萃取浓缩等繁琐手续。近年来，土壤和植物中微量元素分析技术的发展，除了少部分元素用比色分析外，大部分都采用原子吸收分光光度法、X光荧光分析、中子活化分析以及电感耦合等离子体发射光谱技术(ICP)^①也在国内开始应用，ICP的应用，不仅自动化程度高，而且扩大了元素的测试范围，对于一些在农业上有重要意义的非金属元素和原子吸收光度法较难测定的元素如硼、磷等元素均可应用ICP进行分析，但是，这种仪器目前国内应用还不广。

11-1 土壤中硼的分析

11-1.1 概 述

土壤中全硼含量范围为2—200ppm，平均含量约为30ppm，我国各地区土壤中硼的总含量为痕迹至500ppm，平均为64ppm。土壤中硼主要来源的各种母质中，其含硼量差别也很大，一般以海相沉积物和沉积岩含硼较高，可达20—200ppm，其中页岩平均含硼为100ppm，海水中含硼量，平均达4.6ppm；而岩浆岩含硼较少，平均为3ppm，其中花岗岩含硼平均为10ppm，而玄武岩为5ppm，除母质影响外，还与气候、土壤质地、有机质含量有关，一般随粘粒和有机质含量的增加而有增加的趋势。

硼是比较容易淋失的一种微量元素，因此，干旱地区土壤中硼的含量较高，一般在30ppm以上，而南方土壤硼的含量较低，有的少于10ppm。从北而南逐渐降低。此外，滨海地区冲积土比内陆地区的含硼量要高，这是明显受海水影响的结果。

土壤全硼含量并不能很好地反映有效硼的多寡，土壤有效硼受多种因素如土壤质地、pH等的影响。土壤有效硼约占全硼量的0.1—10%，一般只有0.05—5.0ppm，它们以硼酸分子(H_3BO_3)和离子($H_2BO_3^-$)存在于土壤中。

我国各类土壤中有效硼含量差异很大，如东北地区棕黄土在0.35—0.48ppm，江苏南部棕黄土耕层为0.14—0.22ppm，湖积和近代沉积物发育的水稻土耕层为0.18—0.74ppm，华中和华南的水稻土为0.02—1.44ppm，浙江一般耕地在0.8ppm以下，而山区和

^① Inductively coupled plasma optical emission spectrometry

半山区河谷平原仅在 0.1—0.3ppm 之间。西北关中地区石灰性土壤为 0.33—0.49ppm。

土壤中水溶性硼的临界浓度视土壤种类和作物种类而异。一般以 0.3—0.5ppm 作为土壤缺硼的临界浓度。但土壤性质不同, 临界浓度也有差异, 如粘重土壤可高至 0.6—0.8 ppm, 而砂质土壤可低至 0.15—0.3ppm, 作物种类不同, 对硼的需求不等, 因此土壤含硼临界浓度也有差异, 下列资料可供参考 (按 Berger 分组)。

不同作物适宜的土壤有效硼含量:

需硼较多的 ($>0.5\text{ppm}$): 油菜、甜菜、萝卜、花椰菜、卷心菜、芹菜、向日葵、豆类及豆科绿肥作物、苹果、葡萄。

中等需硼的 (0.1—0.5ppm): 棉花、烟草、番茄、甘薯、花生、马铃薯、胡萝卜、桃、梨、樱桃、茶树。

需硼较少的 ($<0.1\text{ppm}$): 水稻、小麦、大麦、黑麦、燕麦、荞麦、玉米、高粱、柑桔、草类、甘蔗。

土壤中硼的足够数量和过剩中毒的数量之间范围很狭窄。Wilcox 资料指出灌溉水中硼超过 1—3ppm 就有硼中毒的问题, 其含硼量适宜在 0.3—0.6ppm。一般土壤中水溶性硼超过 1ppm 对硼敏感的作物就有发生中毒的可能。但也与土壤性质、种类不同有差异, 如酸性土 1.2ppm 就使作物中毒。而石灰性土壤达 2ppm 仍不一定中毒。

硼的测定目前可用光谱分析法、离子选择电极测定法^[1]和比色分析法。

硼的比色分析法, 按其显色条件可分为四种, 蒸干显色法, 在浓硫酸溶液中显色法, 三元络合物萃取比色法和水溶液中显色法。

蒸干显色法: 将含有硼酸的试液与显色试剂在蒸发干固时形成的有色化合物, 然后用有机溶剂溶解有色化合物进行比色测定, 姜黄素是常被采用的试剂, 因为它在蒸干条件下显色, 因它的灵敏度高, 特别适用于土壤植物中硼的微量测定, 故目前较普遍使用这种方法。但这种方法, 一般操作条件要求严格, 蒸发温度、时间及其试剂用量等都可能对分析结果的可靠性产生较大的影响。

在浓硫酸溶液中显色法: 浓硫酸起着脱水剂的作用, 使硼以三价阳离子的形态存在, 然后再与显色剂生成有色络合物, 在此条件下很多金属离子均不能与有机染料形成有色化合物, 使方法表现出很好的选择性, 某些试样常可不经分离而直接进行比色测定硼, 但在硫酸介质中使操作带来不便。在浓硫酸溶液中, 能与硼产生显色反应的显色试剂很多, 似以胭脂红酸 (Carmine), 醌一茜素 (Quinaliyarin) 等试剂的应用较为普遍。

三元络合物萃取比色法: 根据硼与负电性配位体形成络阴离子的缔合物。以有机溶剂萃取进行硼的比色测定, 组成三元络合物时的负电性配位体有 HF 、水杨酸、 β -间苯二酚等。碱性染料常用的有次甲基蓝孔雀绿等。因用次甲基蓝法灵敏度高, 可达 10^{-6} 数量级的硼的测定, 故使用较普遍, 但是该法一般因次甲基蓝本身有少量被萃取等原因, 致使空白值高等缺点。

水溶液显色法: 硼与某些有机试剂能在水溶液中显色, 其操作简便, 更适用于自动化

分析, 故目前正在得到研究和应用。其缺点是方法的灵敏度较低, 干扰的因素较多, 例甲亚胺法茜素-S法等。

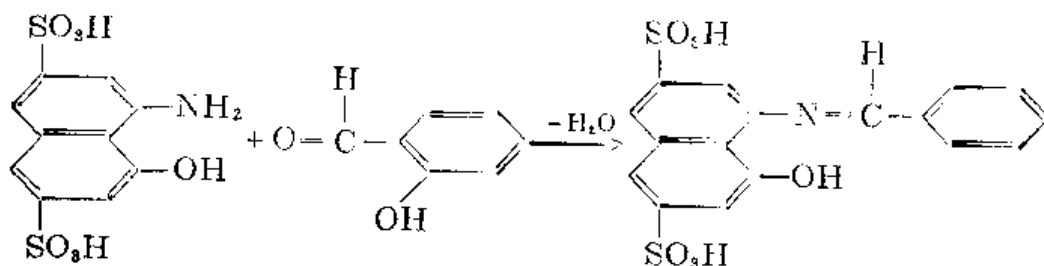
目前应用在土壤、植物微量硼的测定较为普遍的是姜黄素法, 胭脂红酸法, 和甲亚胺比色法。

11-1.2 土壤全量硼的测定

11-1.2.1 碳酸钠熔融——甲亚胺比色法

11-1.2.1.1 方法原理 土壤中大部分硼存在于电气石中, 电气石是复杂的铝硅酸盐, 酸不溶性的, 而且析出的硼酸如果在酸性条件下加热, 与水蒸汽一起挥发而损失, 所以一般化学测定土壤全硼样品的分解都采用 Na_2CO_3 碱熔法(见土壤矿物全量分析 10-3.2。)熔融物用 1:1 HCl 溶解, 加饱和 BaCO_3 溶液使溶液呈碱性, 大量金属离子产生氢氧化物沉淀, 分离除去干扰物质后, 用甲亚胺比色法测定。

甲亚胺(Azomethime-H)为H酸 $[\text{C}_{10}\text{H}_4\text{NH}_2\text{OH}(\text{SO}_3\text{H})_2]$, 8-氨基-1-萘酚-3,6-二磺酸]和水杨醛 $[\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}, \text{CHO}, \text{O-羟基苯甲醛}]$ 的缩合物, 缩合反应和结构式如下:



甲亚胺可以自己制备, 国外现已有商品试剂(也有将H酸和水杨醛分别加入到试样溶液中)。

硼与甲亚胺在 $\text{pH}5.1-5.8$ 的 $\text{NH}_4\text{OAc}-\text{HOAc}$ 缓冲溶液中, 络合形成棕黄色络合物, 它们的络合比 $[\text{M}]:[\text{R}]=1:3$ (M代表B, R代表甲亚胺), 络合稳定常数是 $K_{\text{稳}}(\text{硼})=5.1 \times 10^5$ 。此法可以测定 $0.1-10 \mu\text{gB/ml}$, 最大吸收峰在 $410-420\text{nm}$ 。根据试验对测定有影响的干扰离子有 F^- 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} ; 当溶液中含有 5000ppmF^- , 3000ppmAl^{3+} , 2500ppmCu^{2+} 以上时, 可加EDTA溶液抑制其干扰。而 Fe^{3+} 的允许含量 $<10\text{ppm}$, 且不能用EDTA克服其干扰^[2,4], 因为EDTA与 Fe^{3+} 的络合物是黄色的。显色过程中适宜的温度在 $20-35^\circ\text{C}$ 范围内, 一般控制在 23°C 左右为宜, 否则随着温度升高而吸光度显著减小。显色达到稳定时间需2.0小时^[3,4], 本法测定硼可在水溶液中显色, 操作简便、准确、快速测定的浓度范围广, 更适用于自动化分析^[5], 目前已较广泛地应用在水、土壤和植物中硼的分析^[6,7]。

11-1.2.1.2 主要仪器 白金坩埚、高温电炉, 分光光度计等。

11-1.2.1.3 试剂

1. 碳酸钠(Na_2CO_3): 无水(二级)。

2. 1:1 HCl (一级)。

3. 饱和 BaCO_3 溶液。

4. 甲亚胺制备: 将 18g H 酸溶于 1L 水中, 稍加热使溶解完全。必要时过滤, 用 10% KOH 溶液中和至 pH 7, 加 20ml 水杨醛, 然后滴加浓 HCl, 同时加以搅拌使酸度为 pH 1.5 (试纸试之, 约加浓 HCl 15ml) 直至黄色沉淀产生。小心加热 (40°C) 1 小时, 同时加以搅拌, 放置 3—4 天并间断振荡之。用平板瓷漏斗过滤或离心, 以无水酒精洗涤沉淀 5—6 次, 搜集合成的甲亚胺在 100°C 干燥 3 小时, 冷却后, 在玛瑙研钵中磨细, 贮于塑料瓶中备用。产品为桔黄色。

5. 甲亚胺显色溶液: 将 0.9g 甲亚胺和 2g 抗坏血酸溶于 60ml 去离子水中, 在水浴上稍加热使溶解完全, 稀释成 100ml, 必要时过滤, 贮于塑料瓶中, 最好新鲜配制, 当时使用。

6. 醋酸铵缓冲溶液: 将 250g NH_4OAc (二级) 溶解于 400ml 去离子水中, 缓缓加入 125ml 冰醋酸 (二级), 混匀, 贮于塑料瓶中。

7. 硼的标准溶液: 称取 0.5716g H_3BO_3 (一级) 溶于去离子水中, 在容量瓶中定容成 1L, 将溶液移入干燥塑料瓶中保存。此即为 100ppmB 的标准溶液。再将 100ppmB 稀释 20 倍成 5ppmB 的标准贮备溶液。

11-1.2.1.4 操作步骤

(1) 称取通过 100 筛孔 1.***g 烘干样品, 用 6g 无水碳酸钠放在铂金坩埚中融熔 (参照 10-3.2 所述), 同时做空白试验, 熔融后, 取出冷却, 放在 250ml 塑料烧杯中, 加少量水于坩埚中, 用表面皿盖在烧杯上, 小心加 1:1 HCl 溶液溶解熔块, 切勿加热, 直至熔块完全溶解。取出并洗净坩埚。加饱和 BaCO_3 溶液至产生棕红色沉淀为止 (注1), 加热至微沸, 用中孔定量滤纸过滤, 滤液收集在 200ml 的容量瓶中, 用热水洗涤烧杯及沉淀, 洗至总体积为 150ml 左右, 用水定容。

(2) 吸取待测液 ($2.5-20\mu\text{gB/ml}$) 置于 25ml 容量瓶中, 加缓冲液 10ml 和 5ml 甲亚胺显色液 (注2) 混匀, 用水稀释至刻度, 摇匀。保持在 23°C 左右 2.0 小时后 (注3), 在分光光度计上用 420nm 波长进行比色测定 (在 4 小时内颜色很稳定)。

(3) 标准曲线的绘制: 分别吸取 5ppm 标准溶液 0、0.25、0.50、1.0、1.5、2.0、2.5ml 置于 25ml 容量瓶中, 加醋酸铵缓冲液 10ml 摇匀, 加 5.00ml 甲亚胺显色液, 混匀, 加水至刻度摇匀, 即相当于 0、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5ppmB 系列溶液, 保存在 23°C 左右恒温箱中, 2 小时后, 在分光光度计上用 420nm 波长进行比色。在方格坐标纸上以消光度对浓度作曲线。

11-1.2.1.5 结果计算

$$\text{土壤中B, ppm} = \frac{\text{显色液B ppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{11}$$

式中: 显色液B ppm——从标准曲线上查的 Bppm 数,

显色液体积——25ml;

分取倍数——200/10 (假定吸取待测液 10ml);

W ——烘干土样重 (g)。

11-1.2.1.6 注释

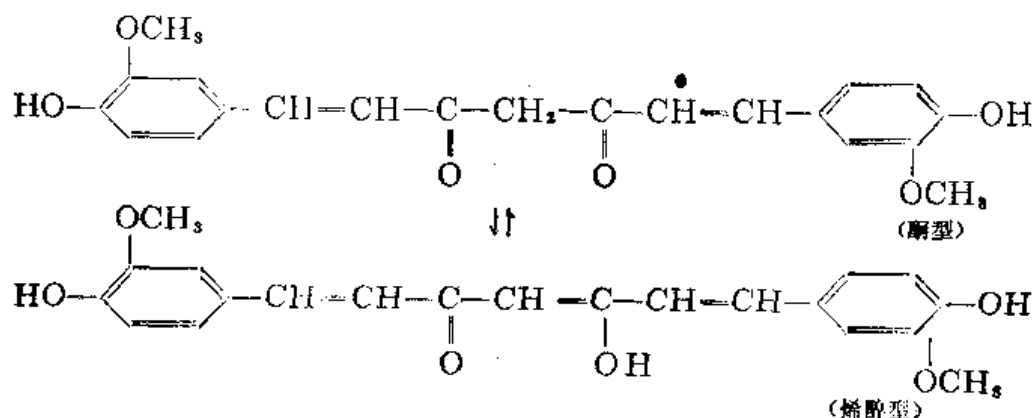
(注1) 溶液中 Si、Fe、Al 等会影响甲亚胺与硼的显色, 用 BaCO_3 中和, 使 Fe、Al 等呈氢氧化物而沉淀, 硅酸与钡形成沉淀而除去。

(注2) 加甲亚胺试剂时, 必须尽量准确, 因试剂本身颜色较深, 影响吸光值。每一批样品分析, 最好要重做标准曲线。

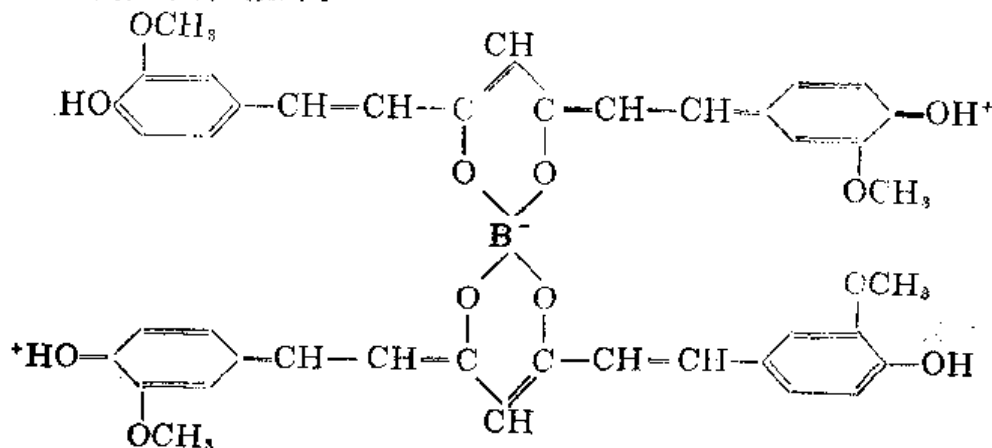
(注3) 避免甲亚胺试剂为光所分解, 加显色剂后, 宜放在暗处保存。实验室如无空调设备, 可将显色好的溶液置于恒温箱中 (23°C) 保持 2.0 小时。

11-1.2.2 碳酸钠熔融——姜黄素法

11-1.2.2.1 方法原理 姜黄素又称姜黄或郁金黄 (curcumine) 即 1,7bis (4-Hydroxy-3-methoxyphenyl) -1,6-heptadiene-3,5dione) 它不溶于水, 而溶于甲醇、乙醇、丙酮以及冰醋酸, 其溶液为黄色。姜黄素的结构中存在下列两种互变异构:



在酸性介质中与硼结合成玫瑰红色的络合物, 即玫瑰花青苷 (Rosocyanin)。它是两个姜黄素分子和一个硼原子络合而成, 检出硼的灵敏度是所有比色测定硼的试剂中最高的 (克分子吸收系数 $\epsilon_{550} = 1.80 \times 10^5$), 但实际上所测得的值是在 $1.4 \sim 1.6 \times 10^5$ 之间, 最大吸收峰在 550nm 处, 结构式如下:



玫瑰花青苷溶液在 0.0014—0.06ppmB 的浓度范围内符合 Beer 定律。

姜黄素与B络合形成玫瑰花青苷,需要在无水条件下进行,有水存在会使络合物颜色强度降低,所以必须脱水蒸干显色。姜黄素与B蒸干显色法的灵敏度和重现性决定于姜黄素的品质以及准确遵守其操作条件(如蒸干时的温度、时间、试剂量和溶剂),甚至认为空气的湿度、温度,会影响蒸发速度和空气流动速度等,对结果也有影响。故这些因素必须尽量保持一致。蒸干显色时,蒸发温度常用 $55 \pm 3^\circ\text{C}$,随着蒸发温度的升高,反应速度加快。但灵敏度降低,再现性不良。市售的姜黄素试剂其品质有相当大的差别。故选用试剂时应当特别注意。

蒸干显色后的产物玫瑰花青苷不十分稳定,遇热迅速分解。将它溶于乙醇后,在室温下,1—2小时内稳定。

硝酸盐干扰姜黄素与硼的络合物的形成,硝酸盐大于20ppm时必须除去。多量中性盐的存在也干扰显色,使有色络合物的形成减小。经试验,10mg的Al、Cu、Fe、K、Na、Mg、Mn、 PO_4^{3-} 等对 $1\mu\text{gB}$ 未观察到干扰现象。据资料报道,Mo、Ti、W等以及氧化剂和 F^- 在同一条件下都能与试剂反应,当含量高时,为排除干扰,需作预先分离。

本法由于显色条件要求苛刻严格,不易掌握,同时有较多干扰离子影响测定结果。因此,有时需要分离后测定B。

11-1.2.2.2 主要仪器 (注1)

瓷蒸发皿($\phi 7.5\text{cm}$),恒温水浴;其他同11-1.2.1.2。

11-1.2.2.3 试剂

1. 碳酸钠(Na_2CO_3),无水(二级)。

2. $4N \text{ H}_2\text{SO}_4$ (一级)。

3. 95% 酒精(二级)。

4. 无水酒精(二级)。

5. 姜黄素-草酸溶液: 0.04g姜黄素和5g草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (二级)溶于无水酒精中,加入4.2ml $6N\text{HCl}$,移入100ml石英容量瓶中,用酒精定容(或用普通容量瓶定容后,将溶液移入塑料瓶中保存),贮存在冰箱中,有效期可延长至3—5天。姜黄素容易分解,最好当天配制。

6. 硼标准系列溶液: 0.5716g H_3BO_3 (一级)溶于水,在容量瓶中定容成1L。将溶液移入干燥塑料瓶中保存,此为100ppmB标准溶液。再稀释10倍成为10ppmB标准贮备溶液。量取10ppmB溶液1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml,用水定量50ml,成为0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ppmB的标准系列溶液,贮存在塑料试剂瓶中。

11-1.2.2.4 操作步骤 土壤样品的熔融: 准确称取通过100筛孔土壤样本 $0.5 \times \times \text{g}$,放入铂坩埚中,然后加入3g无水 Na_2CO_3 ,并用玻棒搅动使之与土壤混合。在喷灯或马福炉中熔融,直至反应完全,然后冷却坩埚,放入盛有约50ml蒸馏水的250ml烧杯中,烧杯用表面皿盖上,分次加入约15ml $4N \text{ H}_2\text{SO}_4$,用带旋动的玻棒不断搅动直至熔融物完全溶解,并使其pH在6.5左右(用溴甲酚蓝作外用指示剂)。

将溶液转入 500ml 容量瓶中, 用水多次洗涤烧杯和坩埚, 将洗液并入容量瓶中, 溶液的体积勿超过 150ml, 加几滴酚酞指示剂, 充分混合内容物。加入片状的 Na_2CO_3 并使之混合 (加入 95% 乙醇至近 500ml), 直至溶液呈微碱性, 然后加乙醇至刻度, 过剩的 Na_2CO_3 结晶以及铁, 铝及碱土金属发生沉淀析出, 将悬浮液离心或过滤, 以得到澄清液。

吸取 100ml 清液于 250ml 烧杯中, 加入 50ml 水, 以防止在以下步骤中产生沉淀。将溶液蒸发至 15ml 左右, 然后转入铂坩埚中 (以防碱溶液侵蚀玻璃), 最后蒸发至干并小心地灼烧, 以破坏有机质, 冷却后用吸管加入 0.1N HCl 10ml 并用淀粉充分捣碎残渣, 然后用干滤纸滤入干塑料瓶中。

溶液中硼的测定: 吸取 1.00ml 待测清亮滤液 (注2) (含 B 不超过 $1\mu\text{g}$), 放入瓷蒸发皿中, 加入 4ml 姜黄素—草酸溶液。略加摇动均匀, 在 $55^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ 水浴上蒸发至干 (注3), 并且继续在水浴上烘干 15 分钟除去残有的水分。在蒸发与烘干过程中显出红色 (注4)。加 20.0ml 95% 酒精, 用塑料棒搅动使残渣完全溶解。用干滤纸过滤到 1cm 光径比色槽中, 在 550nm 波长处比色, 用酒精作空白调节比色计的零点 (注5)。假若吸收值过大, 说明 B 浓度过高, 应加 95% 酒精稀释或改用 580 或 600nm 的波长比色。

工作曲线的绘制: 分别吸取 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ppmB 的标准系列溶液各 1ml, 放入瓷蒸发皿中, 加 4ml 姜黄素溶液, 按上述步骤显色和比色。以 B 标准系列的浓度对吸收值绘制工作曲线。

11-1.2.2.5 结果计算

$$\text{土壤中 B, ppm} = \frac{\text{显色液 B ppm} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: 显色液 B ppm——从标准曲线查得 B ppm 数;

$$\text{分取倍数} = \frac{500}{100} \times \frac{10}{1} = 50$$

11-1.2.2.6 注释

(注1) 硬质玻璃中常含有硼, 所使用的玻璃器皿不应与试剂、试样溶液作长时间接触。应尽量贮存在塑料器皿中。

(注2) 用姜黄素与待测液中 B 进行显色以前, 必须对干扰物质进行分离, 用于土壤水溶性硼的测定要除去 NO_3^- ; (见土壤水溶性硼的测定)。

(注3) 用本法测定 B 时, 应严格控制显色条件。对蒸发的温度、蒸发速度和空气流动速度等都必须保持一致, 否则再现性不良。所用的瓷蒸发皿要经过挑选, 以保证其形状、大小、厚度尽可能一致。恒温水浴应尽可能一致。恒温水浴应尽可能采用水层较深的水浴, 并且完全敞开, 将瓷蒸发皿直接飘漂在水面上。水浴的水面应尽可能高, 使蒸发皿不致被水浴的四壁挡住而影响空气的流动, 以保证蒸发速度的一致。蒸发至干后继续在同一温度下保持 15 分钟, 使脱水完全。

(注4) 蒸发显色以后, 应将蒸发皿从水浴中取出擦干, 随即放入干燥器中, 待比色时再随时取出。蒸发皿不应长时间暴露在空气中, 以免玫瑰花青苷因吸收空气中的水分而发生水解, 使测定结果不准确。显色过程中, 最好不要中途停顿。如因故必须暂停工作, 应在加入姜黄素试剂以前暂停, 而不要在加入姜黄素试剂以后; 否则会使结果不准确。

(注5) 比色过程中, 由于酒精的蒸发损失, 体积缩小, 使溶液的吸收值发生改变, 故比色工作应尽

可能迅速。比色时用酒精参比, 调整比色计吸收值的零点。空白值, 应在不加试样的情况下, 其它条件和操作过程完全相同测的空白值, 从分析结果中除之。

11-1.3 土壤有效硼的测定

土壤有效硼的测试方法很多, 但目前国内外仍然普遍采用的是 Berger 和 Truog (1939)^[8]提出的热水回流浸提法, 此法的水土比为2:1的悬浊液在回流冷凝管下煮沸5分钟, 然后测定滤液中的硼。此法与许多大田作物和蔬菜等生产的相关性最好。Baker和Mertenson (1966)^[9]介绍用0.1% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液回流煮沸5分钟提取硼。Rhoacles et al (1970)^[10]介绍用0.01M 甘露糖醇-0.01M $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液提取硼, 它们所提取的硼与热水提取的硼相同, 因为有 CaCl_2 的存在, 提取液是清澈的, 便于过滤。

水溶性硼可以不经预先分离直接测定, 最常用的是姜黄素比色法和甲亚胺比色法。

11-1.3.1 沸水浸提——甲亚胺法

11-1.3.1.1 主要仪器 石英(或其他无硼玻璃)三角瓶(150—250ml); 回流装置(图11—1); 离心机; 分光光度计。

11-1.3.1.2 试剂

1. 活性炭: 处理同土壤有效磷 (NaHCO_3) 法用活性炭相同。
2. 1N $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液 (二缓)。

其它试剂同11-1.2.1.2 试剂4, 5, 6, 7。

11-1.3.1.3 操作步骤 称取风干土样(通过1mm) 15.00g 置于150ml(或250ml)的石英三角瓶中, 加30ml去离子水, 连接回流冷凝器后, 放在电热板上煮沸5分钟(可先在电炉上加热煮沸后, 移至电热板上), 冷却, 加2—4滴1N CaCl_2 溶液和一小匙活性炭(以加速澄清和除去有机质), 激烈摇动, 并放置5分钟左右, 用定量滤纸(或离心)过滤入塑料容器中, 滤液必须清亮。

吸取滤液10.00ml置于25ml容量瓶中(也可以不用容量瓶), 准确加醋酸铵缓冲液10.00ml, 混匀, 加5.00ml甲亚胺试剂, 摇匀, 置于暗处2小时(保持显色过程中温度在23℃左右), 在分光光度计上用420nm波长进行比色测定。

标准曲线的绘制同11-1.2.1.4中(3)。

11-1.3.1.4 结果计算

$$\text{有效B, ppm} = \frac{\text{显色液Bppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中, 显色液Bppm——从标准曲线查得Bppm,

显色液体积——25ml,

分取倍数——浸提时所用浸提剂总体积/测定时吸取浸提液体积,

W——风干土样重(g)。

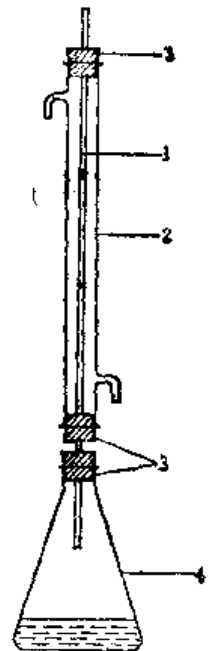


图11—1 回流装置

1. 石英玻璃管 (外径8 mm, 长500 mm)
2. 冷凝管 (普通玻璃, 外径45mm, 长约400 mm)
3. 橡皮塞
4. 石英三角瓶 (250ml)

11-1.3.1.5 注释 同 11-1.2.1.6 中 (2)(3)。

11-1.3.2 沸水浸提——姜黄素比色法

11-1.3.2.1 主要仪器 同 11-1.3.1.1。

11-1.3.2.2 试剂 同 11-1.2.2.3 中 (3)(4)(5)(6)。

11-1.3.2.3 操作步骤 称取风干土样 (通 1mm 尼龙筛) 10.00g 置于 150ml (或 250ml) 的石英三角瓶中, 加 20.00ml 去离子水, 连接回流冷凝器后, 放在电热板上煮沸 5 分钟, 立即取下, 冷却, 加 2—4 滴 1N CaCl_2 溶液以加速澄清 (但不能多加), 倒入离心管中, 离心分离出清液 (注1) (或用定量滤纸过滤入塑料容器中)。

吸取 1.00ml 清液 (注2) (含硼量不超过 $1\mu\text{g}$) 放入瓷蒸发皿中, 以下步骤同 11-1.2.2.4 溶液中硼的测定操作步骤进行 (注3), 同时作空白试验及系列标准溶液绘制标准曲线。

11-1.3.2.4 结果计算

$$\text{有效Bppm} = \text{显色液Bppm} \times \text{水土比}$$

式中: 显色液Bppm——从标准曲线查得Bppm;

水土比——浸提时浸提剂毫升数/土壤g重 = 2 (未计乙醇稀释量)。

11-1.3.2.5 注释

(注1) 若 NO_3^- 浓度超过 20ppm 对 B 的比色测定有干扰, 必须加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使呈碱性反应, 在水浴上蒸发至干, 再慢慢灼烧以破坏硝酸盐。再用一定量的 0.1N HCl 溶液溶解残渣, 吸取 1.00ml 溶液进行比色测定硼。

(注2) 若土壤中的水溶性硼含量过低, 比色法发生困难, 可以准确吸取较多的溶液, 移入蒸发皿中, 加少许饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液使之呈碱性反应, 在水浴上蒸发至干。加入适当体积 (例如 5ml) 的 0.1N HCl 溶解, 吸取 1.00ml 进行比色。由于待测液的酸度对显色有很大影响, 所以标准系列也应按同样步骤处理。

(注3) 显色条件, 操作过程注意事项同 11-1.2.3.6。

11-2 土壤中铜、锌的分析

11-2.1 概 述

土壤中铜的总量一般为 2—100ppm, 平均约 20ppm。我国土壤中的全铜含量, 根据现有资料, 其含量范围大多在 4—150ppm 之间, 平均为 22ppm, 接近世界土壤中含铜量的平均水平 (20ppm)。各土类的含铜量与母质类型、腐殖质量、成土过程和培肥等条件有关。一般的情况是基性岩发育的土壤含铜多于酸性岩, 沉积岩中以砂岩含铜为最少。

土壤中的铜主要来自原生矿物。存在于含铜矿物和矿物的晶格内的矿物态铜, 除矿物态外, 还有有机结合的, 代换的和土壤溶液中的铜。代换态铜的数量很少, 一般为 10^{-4} — $10^{-6}\%$; 土壤溶液中的铜含量一般只有几个至几十个 ppb, 而且绝大多数呈络合离子存在。

关于土壤中有效铜一般认为水溶态、代换态、酸溶态和螯合态铜, 它们都是有效态铜。土壤有效铜的临界浓度视土壤种类和浸提剂而异, 土壤有效铜常用一定浓度的强酸或螯合

剂浸提。酸性土壤和中性土壤常用 $0.1N HCl$ 浸取, 缺铜的临界值为 $1.9 ppm Cu$, 测定结果的评价标准如下:

严重缺铜	$0-1.0 ppm Cu$
轻度缺铜	$1.1-1.9 ppm Cu$
不缺铜	$>1.9 ppm Cu$

也有人认为临界值应稍低 (为 $1.0 ppm Cu$), 因而需要进一步验证。

对于石灰性土壤则常用 DTPA 溶液浸提, 其缺铜的临界值为 $0.2 ppm Cu$, 但尚需进一步验证。

土壤中锌的总含量一般为 $10-300 ppm$, 平均约 $50 ppm$ 。我国土壤中的含锌量, 大致为 $3-709 ppm$, 平均含量为 $100 ppm$, 比世界土壤的平均含锌量高出 1 倍 ($50 ppm$)。土壤中含锌量与成土母质中矿物及其风化物有关。一般岩浆岩和安山岩、火山灰等风化物中含锌量最高, 基性岩、玄武岩次之, 而以酸性岩石和花岗岩的风化物含锌量最低。在沉积岩和沉积物中页岩、粘板岩的风化物含锌最高, 其次是湖积物及冲积粘土, 而以砂土的含锌量最低。

土壤中的锌可区分为水溶态锌、代换态锌、有机态锌和矿物态锌 (又称难溶态) 等。土壤溶液中锌以 Zn^{2+} 为主, 一般在 $0.1 ppm$ 以下, 在石灰性土壤溶液中甚至少于 $2 ppb$; 代换态锌以 Zn^{2+} 、 $Zn(OH)^+$ 、 $ZnCl^+$ 、 $ZnNO_3^+$ 等离子状态被土壤胶体所吸附, 其含量一般小于 $1 ppm$, 它可以为各种盐类如 NH_4OAc 、 $MgCl_2$ 等代换剂浸提; 土壤有机物中含有一定数量的锌, 有些呈络合状态存在; 土壤矿物中的锌是土壤锌的主要来源, 主要存在于硅铝酸盐的晶格中, 占土壤中锌的绝大部分。

对植物有效态锌包括水溶态、代换态、酸溶态以及为螯合剂浸提的锌称为螯合态锌, 它们与植物吸收土壤中的锌有较好的相关。

土壤有效锌的临界浓度视土壤种类和作物而异。

中性和石灰性土壤使用 DTPA 提取时, 其临界浓度为:

锌供应不足 $<0.5 ppm Zn$ 。

锌供应处于边缘值 $0.5-1.0 ppm Zn$ 。

锌供应适度 $>1.0 ppm Zn$ 。

酸性土壤使用 $0.1N HCl$ 溶液提取时, 其临界浓度, 缺 Zn 临界值约为 $1.0-1.5 ppm Zn$, 对玉米来说缺 Zn 临界值为 $1 ppm Zn$ 。

土壤全量铜锌的测定, 首先是土壤样品的分解, 大体可分为两类, 一类为碱熔法, 常用有碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱熔法, 偏硼酸锂 ($LiBO_2$) 碱熔法^[11]等; 一类为酸溶法, 用的最多的是氢氟酸与其他酸结合进行消化, 这些酸包括 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 $HClO_4$, 它们的一种、二种或二种以上的混合酸组成 (将在下面讨论)。近年来, 也有人用简易的 HNO_3 溶解法, 虽不能完全溶解出来, 但可乘以校正系数, 求其总含量。

溶液中微量铜、锌的测定方法常用的有比色法、极谱法和原子吸收光谱法。比色法测

定铜、锌的显色剂用得比较广泛的有双硫脲 (Dithizone缩写成Dz) 和DDTC (二乙基二硫代氨基甲酸钠), 又称铜试剂 (Cupral) 以及锌试剂 (Zincon)。但是由于这些显色剂的专一性差, 能与多种金属离子络合, 对测定产生干扰, 需要经过多次分离后才能测定铜、锌, 其手续见长, 操作繁琐, 比色法已不能适应大批量的分析工作的要求。极谱法测定铜、锌, 也有许多离子的干扰, 如测定铜时, 受铁的干扰等, 同时, 经典极谱法使用大量的汞, 易污染环境, 故一般已不大采用。目前, 原子吸收光谱仪的逐渐普及, 它快速、准确, 适宜于大批量的分析工作。由于土壤中铜、锌很多特性相似 (因此全量铜、锌的测定常常在一起讨论)。本章对比色法和极谱法测定铜锌等元素不再作详细介绍。

11-2.2 土壤全量铜、锌的测定

土壤样品的分解可分两类, 一类为碱熔法, 常用的有碳酸钠 (Na_2CO_3) 碱熔法和偏硼酸锂 (LiBO_2) 熔融法。碱溶法分解样品完全, 其缺点是添加了大量的可溶性盐 (在原子吸收光谱仪的喷燃器上, 有时会有盐结晶生成及火焰的分子吸收, 致使结果偏高) 和可能引起污染的危险比较大。另一类是酸溶法, 用的最多的是氢氟酸与其它酸结合进行消化, 这些酸包括 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HClO_4 , 它们的一种, 二种或两种以上的混合酸组成。

Nassen 作过比较试验, 将冲积土和石灰土分别用王水、氢氟酸和碱熔三种方法处理, 测定铜锌, 试验结果HF与碱熔法的测定结果一致, 用王水分解的测定结果偏低, 铜和锌分别为碱熔法的90%和70%。也有人把一种碱熔法 (偏硼酸锂) 和四种酸分解法对被淤泥和金属污染的粉砂壤土样品作比较。见表11-2。

表 11-2 用几种分解方法分析被淤泥和重金属污染的粉砂壤土 ($\mu\text{g/g}$)

	Ni		Cu		Zn		Cd	
	(一)	(二)	(一)	(二)	(一)	(二)	(一)	(二)
方 法 I	38	34	165	195	390	390	0	0
方 法 II	36	36	150	130	410	400	10.0	10.0
方 法 III	37	36	130	130	380	390	9.0	9.0
方 法 IV	39	38	140	140	400	420	13.0	13.0
方 法 V	38	37	140	130	390	390	12.0	11.0

注: 方法 I 偏硼酸法; 方法 II Pawluk HF-HCl 法; 方法 III Pawluk 法前用 HF 在钢弹 (增压容器) 中 120°C 4 小时; 方法 IV Jackson (HF- H_2SO_4 - HNO_3 - HClO_4) 法; 方法 V Jackson 法前用 H_2O_2 预处理。

表 11-2 说明几种分解方法测定结果是相似的, 其中方法 I 中铜偏高可能污染。以上几种酸溶法不仅可以测铜锌, 还可以测定 Ni、Cd 等元素。在用酸溶法分解样品以前, 对于石灰性土壤必须先用 HNO_3 除去碳酸盐, 泥炭或腐殖土须用 H_2O_2 除去有机质。

11-2.2.1 酸溶法 (Jackson 法) [12]——原子吸收光谱测定

11-2.2.1.1 方法原理 土壤样品必要时经 HNO_3 或 H_2O_2 预处理以除去碳酸盐或有机质, 继用 H_2SO_4 -HF 分解样品, 破坏硅酸盐, 后用 HNO_3 - H_2SO_4 - HClO_4 溶解残留物, 溶液中的铜锌用原子吸收光谱法测定。

铜是原子吸收中最经常和最容易测定的元素之一。它在空气/乙炔火焰里进行铜的测定没有什么干扰,土壤中微量铜的测定,可选用 324.7nm 线,其灵敏度为 $0.1\mu\text{g}/\text{ml}\%$,检出限约为 $0.001\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

原子吸收光谱法测定锌是目前最常用的方法,灵敏度和准确度最高。在空气/乙炔火焰中测定锌不存在什么干扰,普拉特和马西并肯定了 $1000\mu\text{g}/\text{ml}$ 的硫酸盐、磷酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐、碳酸氢盐、硅酸盐、EDTA 和九种其它阳离子对 $1\mu\text{g}/\text{ml}$ Zn 的吸收没有影响。但是由于锌的无处不在,具有特别大的污染的危险,因此,锌的原子吸收光谱分析方法,应从样品的采集和化学预处理都要特别注意防止试样及溶液的被沾污。

11-2.2.1.2 主要仪器 50ml 四聚氟乙烯试管或烧杯(或聚丙烯,或硬质玻璃试管或 150ml 四聚氟乙烯烧杯);电热板或有孔铝板;水浴;原子吸收分光光度计。

11-2.2.1.3 试剂

1. H_2O_2 : 30%; 二级。

2. HF : 48%; 二级。

3. HNO_3 : 浓, 一级。

4. H_2SO_4 : 浓, 一级。

5. Cu 标准溶液 100ppm Cu: 溶解 0.1000g 纯铜于 50ml 1:1 HNO_3 溶液中, 用去离子水稀释定容至 1L, 即为 100ppm Cu 标准液。

6. Cu 标准系列溶液: 将 100ppm Cu 标准溶液用去离子水稀释 10 倍, 即为 10ppm Cu 工作液。准确量取 10ppm 工作液 0、2、4、5、8、10、15、20ml 置于 100ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。即得 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0、1.5、2.0ppm Cu 标准系列。

7. 锌标准溶液 100ppm Zn: 溶解 0.1000g 纯金属锌于 50ml 1:1 HCl 溶液中, 用去离子水稀释至 1L, 即得 100ppm Zn 标准液。

8. 锌标准系列溶液: 将 100ppm Zn 标准液用水稀释 10 倍, 即为 10ppm Zn 工作液。准确量取 10ppm 工作液 0、2、4、6、8、10ml 置于 100ml 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。即得 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ppm Zn 标准系列。

11-2.2.1.4 操作步骤^(注1) 称取 $0.5\times\times\times-1.\times\times\times\text{g}$ 通过 100 筛目风干的或 105°C 烘干土样置于 50ml 四聚氟乙烯(或聚丙烯)试管或烧杯中。假定样品是石灰性土壤, 加 25ml 水和 2ml 浓 HNO_3 , 置于水浴上蒸干, 以除去碳酸盐。对于泥炭或腐殖土, 加 10ml H_2O_2 在 90°C 水浴上蒸发至近干, 重复用 H_2O_2 处理(有机质不高的土壤, 可不用 H_2O_2 处理), 直至不发生大量泡沫为止, 以除去有机质^(注2)。加 3 滴浓 H_2SO_4 和 10ml HF , 放在铝块孔^(注3)中或砂浴上, 逐渐升高温度至 200°C , 蒸发溶液至干。 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{HF}$ 重复再处理一次。加 15ml 浓 HNO_3 、2ml 浓 H_2SO_4 和 5ml HClO_4 , 继续加热至白烟产生为止。冷却, 用 25ml 水洗涤容器内壁, 用聚丙烯棒搅拌, 使 Cu、Zn 等都溶于溶液中, 将溶液移入 50ml 的容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。在样品消化的同时, 作空白

试验。

待测液、空白消化液和标准系列溶液，用原子吸收光谱法测定铜、锌，按表 11—3 参数操作。

表 11—3 铜锌的操作参数*

	Cu	Zn
最适的浓度范围 (ppm)	0.2—10	0.05—2
灵敏度 ($\mu\text{g/ml}1\%$)	0.1	0.02
检测限 ($\mu\text{g/ml}$)	0.001	0.001
波长 (nm)	824.7	213.8
空气—乙炔火焰条件	氧化型	氧化型

* 其他条件参照仪器说明。

标准曲线的绘制：用与样品测定时同样的操作参数，将铜、锌标准系列溶液在原子吸收光谱上测定其吸收值。在方格坐标纸上，以横坐标为浓度，纵坐标为吸收值，作工作曲线。

11-2.2.1.5 结果计算

$$\text{土壤Cu (或Zn), ppm} = (C - C_0) \times \text{液土比}$$

式中：C——由标准曲线查得待测液中Cu (或 Zn) 的 ppm 数；

C_0 ——空白消化液测得的吸收值计算成 Cu (或 Zn) 的 ppm 数；

液土比——消化后定容体积 (ml)/土壤干重 (g)。

11-2.2.1.6 注释

11-2.2.2 偏硼酸锂 (LiBO_2) 碱熔法——原子吸收光谱测定⁽¹³⁻¹⁵⁾

(注1) 因为 Zn 是无处不在，所以样品分解过程中要特别注意容器、试剂等被污染。

(注2) 对于一般土壤，有机质含量不高，可不必用 H_2O_2 处理。

(注3) 在铝板加热器的试管孔中，插一个温度计，外接继电器控制温度，加热方便。

11-2.2.2.1 方法原理 土壤样品与偏硼酸锂在石墨坩埚中高温熔融，用稀硝酸溶解融块后，制备成待测液，溶液中铜、锌用空气/乙炔火焰原子化法进行原子吸收分光光度测定，其原理同 11-2.2.1.1。

11-2.2.2.2 主要仪器 石墨坩埚 (50ml)；茂福电炉；硬质烧杯；容量瓶；原子吸收光谱仪。

11-2.2.2.3 试剂

1. 偏硼酸锂 ($\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (二级)； $\text{LiBO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 在茂福电炉中 200°C 灼烧 2—3 小时，失去结晶水，取出冷却，在玛瑙研钵中磨细 (过 100 目塑料筛)，贮存在瓶中备用。

2. HNO_3 (1:9) 溶液 (二级)。

3. 石墨粉 (光谱纯)。

4. Cu、Zn 标准溶液，同 11-2.2.1.3。

5. Cu 标准系列溶液：制备成含 0.35% LiBO_2 和 4% HNO_3 的溶液，其它同 11-2.2.

1.3中(6)。

6. Zn 标准系列溶液: 制备成含 0.35% LiBO_2 和 4% HNO_3 溶液, 其它同 11-2.2.1.3 中(8)。

11-2.2.2.4 操作步骤 用减重法准确称取烘干土样 $0.1 \times \times \times \text{g}$, 放在 9cm 定量滤纸上, 另称取 0.7g LiBO_2 倾倒在上述土样中, 用细头玻璃棒小心地充分拌均匀, 然后将玻璃棒在滤纸上擦干净, 将混合物包好。在石墨坩埚内放石墨粉, 使其衬垫成凹形, 将上述包好的混合物放在准备好的坩埚中。

石墨坩埚先放在普通电炉上炭化, 待黑烟燃烧完毕, 再将石墨坩埚移入茂福炉中, 开始在 500—600℃ 维持灼烧 10 分钟, 再升高到 900℃ 熔融 15—20 分钟。打开炉门稍冷, 取出坩埚, 冷却, 用两根细玻璃棒把熔块取出, 放在 150ml 硬质烧杯中 (如熔块表面粘有石墨粉, 用清洁毛笔刷净), 熔块颜色一般呈半透明灰色或淡绿色。

烧杯中加 1:9 HNO_3 40ml, 使熔块溶解, 如果难熔, 可稍加热促使溶解。熔块完全溶解后, 将溶液移入 100ml 容量瓶中, 使最后 HNO_3 浓度为 4% (V/V)。定容, 摇匀, 即待测液 (同时做空白试验), 待测液, 空白试验液和标准系列溶液用原子吸收光谱法测定铜锌, 按表 11—3 参数操作, 以及标准曲线绘制同 11-2.2.1.4。

11-2.2.2.5 结果计算 同 11-2.2.1.5。

11-2.3 土壤有效锌、铜的测定

鉴于植物利用土壤中的锌是随着土壤 pH 的降低而增加的趋势, 以及土壤中的可溶性锌与 pH 之间有一定的负相关, 因此稀酸溶性锌被广泛地用作酸性土壤有效锌的测定。稀酸提取剂用的较多的有 0.1N HCl (Wear 与 Sommer 1948) 和 0.05N HCl -0.025N H_2SO_4 (Cox 1968), 它们与植物吸收锌之间的相关性比中性盐代换剂提取的锌好得多。应用稀酸浸提剂, 必须考虑土壤 pH, 它们只适用于酸性土壤, 而不适用于石灰性土壤。

螯合剂对微量营养元素的提取测定提供了效用卓著的手段; 应用螯合剂提取土壤有效锌的方法很多, 早在 1952 年由 Shaw 与 Dean 首先提出应用双硫脲 (Dithzone) 提取土壤中有有效锌, 并把土壤 pH 一并考虑, 当土壤 pH 3.4—7.5 范围内, 玉米吸收的 Zn 和双硫脲提取的 Zn 之间的相关系数是 0.8。Viro (1955) 用 pH 9 的 0.05M EDTA (乙二胺四醋酸) 提取 Zn、Mn 和 Cu, 对于加入的 Cu 和 Zn 得到非常好的回收。Tucker 与 Kurty (1955) 应用 0.07M EDTA—1N NH_4OAc (缓冲至 pH 7), 它仅适用于酸性土壤, 因 EDTA 能溶解碳酸盐, 不适用于石灰性土壤, 而 Tierweiler 和 Lindsay (1969) 应用 EDTA 和 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 (pH 8.6) 是石灰性土壤有效 Zn 良好的提取剂。Lindsay 与 Narrell (1969) 提出的用 DTPA (二乙三胺五醋酸) 提取土壤有效 Zn 和 Fe, 它们是用缓冲到 pH 7.3 的 0.005M DTPA, 0.01M CaCl_2 和 0.1M 三乙醇胺溶液, 它适用于中性和石灰性土壤。他们对 DTPA 法作了深入的研究 [16], 提出了这个方法的理论基础和应用价值, 并可适用于 Zn、Fe、Mn 和 Cu 的提取, 目前在国内外得到了广泛的应用。

土壤有效铜测定,曾提出过许多提取剂,有沸水浸提, NH_4NO_3 , KCl , NH_4OAc 溶液等,其中以 $1\text{N}\text{NH}_4\text{OAc}(\text{pH}4.8)$ 用得较多。还有用稀酸提取铜,如 $0.43\text{N}\text{HNO}_3$, $10\%\text{HAC}$, $0.1\text{N}\text{HCl}$ 等,目前 $0.1\text{N}\text{NH}_4\text{Cl}$ 常用于酸性矿质土壤, $0.43\text{N}\text{HNO}_3$ 适用于有机质丰富的土壤。由于土壤中大部分的铜离子是处于络合状态,所以应用螯合剂作为有效铜的浸提剂似乎是可取的。曾应用过 0.02MEDTA 、 0.05MEDTA 、柠檬酸-EDTA 溶液及 DTPA 溶液等,对近中性和石灰性土壤目前国内用得较广的是 DTPA 浸提剂。

由于土壤的胶体性质, pH 值, 有机物种类, 它们对铜的有效性有明显的影响, 增加了土壤有效铜测定的复杂性, 所以到目前为止, 土壤有效铜的化学提取剂还没有一个较满意的方法。

11-2.3.1 DTPA 浸提——原子吸收分光光度法 (适用于中性和石灰性土壤)

11-2.3.1.1 方法原理 DTPA 提取法采用的提取剂包括 0.005MDTPA (二乙三胺五醋酸), $0.01\text{M}\text{CaCl}_2$ 和 $0.1\text{M}\text{TEA}$ (三乙醇胺) 所组成, 溶液 pH 为 7.30。DTPA 是金属螯合剂, 它可与溶液中很多金属离子 (Zn , Fe , Mn , Cu) 螯合, 形成的螯合物具有良好的稳定性, 从而减小了溶液中金属离子的活度, 使土壤固相表面相结合的金属离子解吸而补充到溶液中, 因此在溶液中积累的螯合的金属离子的量是土壤溶液中金属离子的活度 (强度因素) 和这些离子由土壤固相解吸补充到溶液中去 (容量因素) 的总和, 这两种因素对测定植物有效营养元素是重要的。DTPA 并能与溶液中的 Ca 离子结合, 从而控制了溶液中 Ca 离子的浓度。当提取剂加入到土壤中, 使土壤悬液保持在 pH7.3 左右时, 大约有四分之三的 TEA 被质子化 (HTEA^+), 可将土壤中的代换态金属离子置换下来, 在石灰性土壤中, 则增加了溶液中 Ca 离子浓度, 平均达 0.01M 左右, 进一步抑制了 CaCO_3 的溶解, 同时, TEA 可以提高溶液的缓冲能力。 CaCl_2 的作用是提供了大量的 Ca 离子, 抑制了 CaCO_3 的溶解, 避免一些对植物无效的包蔽态的微量元素释放出来。提取剂缓冲到 pH7.3 对于 Zn 、 Fe 等 DTPA 螯合物最稳定。由于这种螯合反应达到平衡时间很长, 需要一个星期或一个月, 实验操作过程规定为 2 小时, 实际是一个不平衡体系, 提取量随着时间的改变而变化, 所以实验的操作条件必须标准化, 包括提取的时间、振荡强度、水土比例和提取时的温度等。DTPA 提取剂能成功地地区分土壤是否缺 Zn 和缺 Fe , 同时, 现在认为 DTPA 浸提剂测定土壤中有效 Cu 和 Mn 也是有希望的方法。

在提取液中 Zn 、 Cu 等元素可直接用原子吸收分光光度法测定。

11-2.3.1.2 主要仪器 往复振荡机; 100ml 和 30ml 塑料广口瓶; 原子吸收分光光度计。

11-2.3.1.3 试剂

1. DTPA 提取剂, 其成分为 0.005MDTPA — $0.01\text{M}\text{CaCl}_2$ — $0.1\text{M}\text{TEA}$, pH7.30。称取 1.967g DTPA (二级) (二乙三胺五醋酸) $[(\text{HOCOCH}_2)_2\text{NCH}_2\cdot\text{CH}_2]_2\cdot\text{NCH}_2\text{COOH}$ (二级), 置于 1L 容量瓶中, 加 14.92g TEA (三乙醇胺 $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\cdot\text{N}$) 用去离子水溶解并稀释至 950ml。再加 1.47g $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 使其溶解, 在 pH 计上用 $6\text{N}\text{HCl}$ 调

节至pH7.30(每升提取液约需加6N HCl 8.5ml),最后用去离子水定容。贮于塑料瓶中。

2. 锌的标准溶液 100ppm及10ppm Zn; 同11-2.2.1.3中7。

3. 铜的标准溶液 100ppm及10ppm Cu; 同11-2.2.1.3中5、6。

11-2.3.1.4 操作步骤 称取25.00g通过1mm筛孔的尼龙筛的风干土放入100ml塑料广口瓶中,加50.0ml DTPA提取剂,在25℃时用振荡机振荡2小时,过滤。滤液连同空白试验,标准溶液中的Zn及Cu用原子吸收分光光度计测定。测定仪器的操作条件同11-2.2.1.4,见表11-3。

Zn工作曲线的绘制:准确量取10ppm Zn标准液0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml置于100ml容量瓶中,用DTPA提取液稀释至刻度,摇匀。即得0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ppm Zn标准系列溶液,和样品溶液在同样条件下用原子吸收分光光度计测定,将结果绘制成标准曲线。

Cu工作曲线的绘制:同11-2.2.1.3中6。稀释定容改用DTPA浸取液。在AAS计上与样品溶液同样条件下测定吸收值后,绘制成标准曲线。

11-2.3.1.5 结果计算

$$\text{土壤有效 Zn(Cu), ppm} = C \times \text{液土比}$$

式中: C——由标准曲线上查得 Zn (或Cu) 的 ppm 数;

液土比——浸提时浸提剂的毫升数/土壤克数。

11-2.3.2 0.1N HCl 浸提——原子吸收分光光度法 (适用于中性和酸性土壤)

11-2.3.2.1 方法原理 0.1N HCl 浸提土壤有效 Zn、Cu 的方法,它浸提了土壤水溶液中和代换态的 Zn、Cu,还能释放酸溶性化合物中的 Zn、Cu,而后者对植物的有效性则较低。本法适用于中性和酸性土壤。浸提液中的 Zn、Cu 可直接用 AAS 法测定。

11-2.3.2.2 主要仪器 同11-2.3.1.2。

11-2.3.2.3 试剂

1. 0.1N HCl 溶液 (一级)。

2. 标准 Zn 溶液 100ppm 及 10ppm; 同11-3.2.1.3中7。

3. 标准 Cu 溶液 100ppm 及 10ppm; 同11-3.2.2.1.3中5、6。

11-2.3.2.4 操作步骤 称取10.00g通过1mm筛孔的尼龙筛的风干土,放入100ml塑料广口瓶中,加50.0ml 0.1N HCl,在25℃往复振荡机上振荡1.5小时,过滤,滤液连同空白试验液,标准系列溶液的 Zn、Cu 用原子吸收分光光度计测定。测定仪器操作条件同11-2.3.1.4及11-2.2.1.4。

标准曲线的绘制:同11-2.3.1.4 (稀释定容改用0.1N HCl)。

11-2.3.2.5 结果计算 同11-2.3.1.5。

11-3 土壤有效锰的分析

11-3.1 概 述

土壤中全锰含量比较丰富,一般在100—5000ppm Mn之间,平均为850ppm Mn,我国土壤中的全锰含量在42—3000ppm Mn,平均含量为710ppm Mn。土壤中锰的总含量因母质的种类、质地、成土过程以及土壤的酸度、有机质的积累程度等而异,其中母质的影响尤为明显。土壤中锰的形态十分复杂,因锰的价态较多,所以很易变化,主要以II、III、IV价的状态存在,如 Mn^{2+} 、 $Mn_2O_3 \cdot xH_2O$ 和 MnO_2 等。引起锰形态转化的因素是土壤的酸碱度和氧化还原性质,当土壤在酸性和还原的条件下,可溶性锰将增加,而在碱性增强和氧化性条件下,则可溶性锰被固定。所以缺锰的土壤主要是质地轻的石灰性土壤,而在强酸性土壤或强还原性水田,作物可能有锰的中毒现象。

土壤中的有效锰可包括水溶态、代换态和易还原态的锰,三者的总和称为活性锰,因此,有效锰的提取一般用1N NH_4OAc 溶液和 NH_4OAc +对苯二酚提取剂,前者为交换态锰,后者为易还原态锰,它们的临界指标分别为2.3ppm和100ppm Mn。土壤提取液中的锰用原子吸收分光光度法测定最为方便,如不具备设备时,也可以用比色法测定,常用的是 $KMnO_4$ 比色法。

11-3.2 土壤交换性锰的测定

11-3.2.1 1N NH_4OAc 浸提 ($KMnO_4$ 比色法)

11-3.2.1.1 方法原理 土壤交换性锰的提取剂很多,最常用的是中性1N NH_4OAc 溶液,土壤样品与 NH_4OAc 中 NH_4^+ 进行置换作用,将土壤胶体上吸附的 Mn^{2+} 交换下来,进入溶液,溶液中的锰离子可采用高锰酸盐比色法测定。

测定锰的比色法是将待测液中的 Mn^{2+} 在酸性条件下,用适当强度的氧化剂氧化为紫红色的 MnO_4^- 后进行比色测定。锰的氧化可采用高碘酸钾或过硫酸铵。

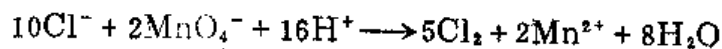
高碘酸钾在热的酸性溶液中,将 Mn^{2+} 氧化成 MnO_4^- 的反应式如下:



以上反应在含有 H_2SO_4 、 HNO_3 最好为磷酸的酸性溶液中进行的很快。溶液酸度大小的要求,决定于含锰量的多少,当锰的浓度约<1ppm时,须酸度为2N,锰的浓度增高时,须3.5N的酸度,但酸度过高,紫色又将减退而成为微黄色。

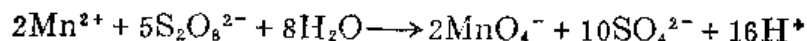
MnO_4^- 的吸收峰在波长525nm至545nm,其克分子吸收系数 $\epsilon_{525} = 2.24 \times 10^3$ 。浓度在0.6—25ppmMn范围内符合Beer定律。在有过量的高碘酸钾存在时,颜色在两个月内稳定。

若溶液中含有氯离子、硫化物、草酸盐等还原性物质,干扰显色,如 Cl^- 能使 MnO_4^- 还原成 Mn^{2+} ,反应式如下:



因而会消耗多量的 KIO_4 。则须事先加 HNO_3 或 HNO_3 、 H_2SO_4 的混合酸蒸发，以分解除去这些物质。当有大量的三价铁时，则可加入 H_3PO_4 与 Fe^{3+} 络合成无色的络合物 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ，同时防止过量碘酸铁的沉淀。

高硫酸铵与高碘酸钾同样可作为氧化剂使锰显色，其化学反应式如下：



它与高碘酸钾不同之处，须加 AgNO_3 为接触剂（因为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 进行的氧化过程往往很慢，但有催化剂存在时，反应就进行的特别迅速，关于 Ag^+ 的催化过程的正确机理并不十分清楚。

11-3.2.1.2 主要仪器 往复振荡机；分光光度计。

11-3.2.1.3 试剂

1. $1N$ pH7 NH_4OAc 溶液：称取 77.1g NH_4OAc （二级）溶于大约 900ml 水中，用 $3N$ HOAc 或 $3N$ NH_4OH 在 pH 计上调节 pH 至 7.00 ± 0.05 ，然后用去离子水稀释至 1L。

2. 浓 HNO_3 （二级）。

3. 30% H_2O_2 （二级）。

4. 85% H_3PO_4 （二级）。

5. KIO_4 （二级）。

6. 10ppm Mn 标准溶液：0.2749g 无水 MnSO_4 溶于少量水中，加 1ml 浓 H_2SO_4 ，用水定容至 1L，此为 100ppm Mn 标准溶液。将此溶液用水稀释 10 倍，成为 10ppm Mn 标准溶液（无水 MnSO_4 按下法制得：将 $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 150°C 烘干，移入高温电炉中于 400°C 灼烧 2 小时）。

11-3.2.1.4 操作步骤 称取 10.00g 新鲜土壤^(注1)（土壤样品应事先用玻璃棒捣碎，并尽可能混匀。用时称取一份新鲜土壤测定水分，以便计算相当于 10g 新鲜土的干土重）盛入 250ml 三角瓶中，加 100ml $1N$ 中性 NH_4OAc 溶液，加塞。在往复振荡机上振荡半小时，放置 6 小时，并时加摇动。离心分离或过滤。

吸取 20—50ml 滤液（约含 10—30 μg Mn）放入 100ml 烧杯中，在电热板上蒸干。待 NH_4OAc 烟雾不再发生为止，取下烧杯，冷却，加浓 HNO_3 5ml 和 30% H_2O_2 2ml，加盖表面皿后水浴上加热 30 分钟，以氧化有机质^(注2)。然后取下表面皿蒸发溶液至干。加水 20ml^(注3)，浓 HNO_3 2ml，85% H_3PO_4 2ml 和 KIO_4 0.3g，加盖再在电热板上加热近沸至紫色出现，再加水至约 40ml，继续加热保持 30 分钟（水因蒸发减少，可补充加水至约 40ml）。使显色完全通过小漏斗倒入 50ml 容量瓶中，并用少量的水洗净烧杯，冷却后，定容混匀后，用 540nm 的波长进行比色测定其吸收值。由标准曲线查得比色液中 Mn 的浓度。

标准曲线的绘制：吸取 10ppm 的标准溶液 0、5、10、15、20、25、30ml 分别放入一系列 100ml 烧杯中，按上述步骤显色（不需要用 HNO_3 、 H_2O_2 处理）定容成 50ml 后测定吸收值，绘制标准曲线。

11-3.2.1.5 结果计算

$$\text{交换性 Mn (ppm)} = \frac{c \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中, c ——由标准曲线查得 Mn 的 ppm 数;
 显色液体积——50ml;
 分取倍数——浸提时所用浸提剂体积/测定时吸取浸提液体积;
 W ——土壤样品干重 (g)。

11-3.2.1.6 注释

(注1) 土壤样品经风干或放置均可使代换性锰增加, 为了避免土壤样品因处理不当给分析结果带来的影响, 应当使用保持田间水分的新鲜土壤。

(注2) 本法显色溶液中, 必须除去所有还原性化合物, 如 Cl^- , 土壤中有机物质, 浸提液中 NH_4OAc 等。

(注3) 显色时酸度须在 2—3N 之间, 故此溶液在显色时, 必须事先加一定量的水, 使酸度不致过高。

11-3.2.2 1N NH_4OAc 浸提 (原子吸收分光光度法)

11-3.2.2.1 方法原理 土壤用 1N pH7 NH_4OAc 溶液浸提交换态 Mn 得到的溶液, 用原子吸收分光光度计法直接测定溶液中的 Mn。

测定锰在贫燃的空气/乙炔火焰里, 在土壤活性锰的测定中, 一般并没有干扰, 可直接用 AAS 法测定。当溶液中浓度高时, 用稀释法或可将燃烧灯头转一定角度, 减小吸收值, 使其适应仪器的测定范围, 即可减少样品稀释的步骤。测定 Mn 的仪器操作参数。

选用波长	279.5nm
火焰	空气/乙炔 (氧化型)
灵敏度	0.055 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 1%
检测限	0.002 $\mu\text{g}/\text{ml}$

11-3.2.2.2 主要仪器 往复振荡机, 原子吸收分光光度计。

11-3.2.2.3 试剂

1. pH7 1N NH_4OAc 溶液: 同 11-3.2.1.3。

2. 10ppm Mn 标准溶液: 同 11-3.2.1.3。

11-3.2.2.4 操作步骤 土壤交换性锰的提取与比色法 (11-3.2.1.4) 相同, 提取液可直接在原子吸收分光光度计上, 于 279.5nm 处测定 Mn 的吸收值。

标准曲线的绘制, 取 10ppm Mn 标准溶液, 制备成 0.05—5ppm Mn 系列标准溶液, 用 1N 中性 NH_4OAc 溶液稀释。与样品测定的同时, 在相同仪器参数条件下, 将 Mn 标准系列溶液在原子吸收分光光度计上测定其吸收值, 绘制成标准曲线。

11-3.2.2.5 结果计算

$$\text{交换性 Mn ppm} = C \times \text{液土比}$$

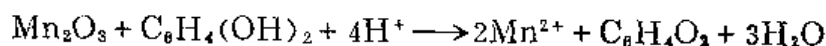
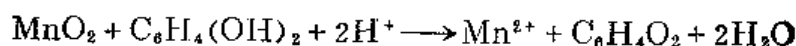
式中, C ——从标准曲线查得 Mn 的 ppm 数;

液土比——浸提时浸提液毫升数/土壤克数 (烘干土)。

11-3.3 土壤易还原锰的测定

11-3.3.1 对苯二酚——1N NH_4OAc 浸提 (KMnO_4 比色法)

11-3.3.1.1 方法原理 易还原锰指对植物有效的部分高价锰的氧化物，主要是三、四价锰的氧化物，晶形小并且结晶程度低，所以活性较其它形态的氧化锰大，在土壤中与二价锰保持平衡。易还原锰的浸提剂常用 1N 中性 $\text{NH}_4\text{OAc} + 0.2\%$ 对苯二酚，其中对苯二酚为还原剂，与高价锰的氧化物的反应如下：



在待测液中的易还原锰可以用比色法或原子吸收分光光度计法（以下简称 AAS 法）。用比色法测定锰时，溶液中剩余的对苯二酚及醋酸铵等还原性产物在测定前必须加以破坏。用 AAS 法测定时，则可用土壤浸出液直接测定，并无干扰。

易还原锰的浸提可以用测定过交换性锰的残余土壤，再加 0.2% 对苯二酚的醋酸铵溶液浸提；也可以用原始土样直接用 0.2% 对苯二酚的醋酸铵溶液直接浸提，从测定结果中减去交换性锰的量，即为易还原锰的量。

11-3.3.1.2 主要仪器 同 11-3.2.2.2。

11-3.3.1.3 试剂

1N $\text{NH}_4\text{OAc} + 0.2\%$ 对苯二酚溶液：每 1000ml 1N 中性 NH_4OAc 溶液中加入对苯二酚（二级）2g（使用前加入）。

其余试剂同 11-3.2.1.3。

11-3.3.1.4 操作步骤 将 11-3.2.2.4 节中已浸提过交换性锰的土壤样品（残渣）移回原用 150—250ml 塑料广口瓶中，或另取 10g 新鲜土壤样品放在塑料广口瓶中，加 100ml 1N 中性 $\text{NH}_4\text{OAc} + 0.2\%$ 对苯二酚溶液，在往复振荡机上振荡半小时，放置 6 小时，并时加摇动。离心分离或过滤。

吸取 10—20ml 清滤液（100—300 μgMn ）于 100ml 烧杯中，加入浓 HNO_3 5ml 和 30% H_2O_2 2ml，盖上表面皿（用玻璃三角架架起，蒸发至干，以破坏对苯二酚等还原性物质后，按 11-3.2.1.4 所述步骤用 KIO_4 氧化显色，在分光光度计上比色测定 Mn。并用同样方法绘制标准曲线。

11-3.3.1.5 结果计算 同 11-3.2.1.5。

如果另取土样直接用 1N 中性 $\text{NH}_4\text{OAc} + 0.2\%$ 对苯二酚浸提时，需从测定结果中减去交换性 Mn 的含量，才是易还原 Mn 的含量。

11-3.3.2 对苯二酚——1N NH_4OAc 浸提（原子吸收分光光度法）

11-3.3.2.1 方法原理

同 11-3.3.1.1 浸出液中锰直接用 AAS 计在 279.5nm 处测定吸收值，从标准曲线查得溶液中锰的浓度，计算土壤中易还原锰的含量。

11-3.3.2.2 主要仪器 同 11-3.3.1.2。

11-3.3.2.3 试剂 同 11-3.3.1.3。

11-3.3.2.4 操作步骤 土壤易还原锰的浸提同 11-3.3.1.4；浸出液中锰可直接用原

子吸收分光光度计在 279.5nm 处测定其吸收值。如浸出液中 Mn 的含量超过仪器的工作范围时,可用浸提剂稀释或将仪器的燃烧灯头转一个角度,减少其吸收值。仪器操作参数同 11-3.2.2.1。

标准曲线的绘制:用 1N 中性 $\text{NH}_4\text{OAc} + 0.2\%$ 对苯二酚溶液配制成 5—60ppm Mn 的标准系列,与土壤待测液在相同条件下,同时测定吸收值,绘制成标准曲线。

11-3.3.2.5 结果计算 同 11-3.3.1.5。

11-4 土壤中钼的分析

11-4.1 概 述

土壤中钼的总含量是很少的,一般含量范围为 0.1—10ppm 之间,平均约 2ppm。也有的土壤中全钼量可能较高,如有些泥炭土中含钼量高达 20—30ppm,有的甚至超过 100ppm 以上。土壤中钼的平均含量和地壳的平均含量 (2.3ppm) 基本一致。我国土壤的含钼量,根据现有资料,土壤全钼量的范围为 0.1—7.0ppm,平均为 1.7ppm。我国各地区和主要土壤类型的含量也有较大差异,东北地区的各种森林土和白浆土的含钼量最丰富为 1.3—6ppm,其次是草甸土、黑土、黑钙土和褐色土 0.2—5ppm,碱土和盐土为 0.5—2ppm,栗钙土 0.1—1.2ppm,而以砂土最低,仅 0.1—0.7ppm;华中地区的红壤为 0.36—0.86ppm;江苏南部的黄棕壤和水稻土含钼量为 0.27—1.83ppm,其中以白土含钼量最低,只有 0.34—0.53ppm。

土壤中的钼可区分为四部分:①水溶性钼,它的含量只有 2.2—8.1ppb;②代换态钼,以 MoO_4^{2-} 或 MoO_4^- 的阴离子的形态为粘土矿物吸附,这种吸附作用随 pH 降低而增强,在酸性土壤中钼酸盐牢固地为游离氧化铁 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 所吸附,因此酸性土壤容易缺钼,施用石灰可提高酸性土壤中的有效性;③矿物态钼,主要以辉钼矿 (MoS_2) 的形态存在,以及 PbMoO_4 矿物等,它们的溶解度都比较低,因此矿物态钼一般对植物是无效的;④有机结合钼,它随着有机质的矿化被释放出来,为植物利用。土壤有效态钼主要是前二部分。土壤有效钼的提取,目前应用较广泛的是 Tamm 溶液浸提,它是 pH3.3 的草酸—草酸铵溶液组成,钼的浸提量与生物反应的相关性较好,以 Tamm 溶液浸提所浸出的钼包括交换态钼和一部分铝铁氧化物中的钼,一般土壤有效钼含量在 0.02—0.14ppm Mo;在酸性土壤上的豆科植物对钼肥可能有反应的土壤有效钼在 0.15—0.2ppm Mo 以下。此法浸提有效钼的一般临界浓度为 0.1—0.2ppm。

溶液中微量钼的测定方法,常用的有比色法、极谱法,也可以用原子吸收分光光度法,钼的比色测定以硫氰酸盐法应用得最为广泛,是测定钼的经典方法,该法灵敏度较高,但对显色条件有严格要求,由于土壤中钼的含量很低,一般需用有机试剂萃取后比色。

用 AAS 法测定钼时,由于钼的原子化需要解离能高,在乙炔/空气火焰中,仅有部

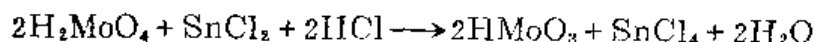
分钼原子化,测定的灵敏度低,在 10^{-6} 数量级才能被测出,需要用乙炔/ N_2O 高温火焰或浓缩方法,使钼的浓度提高到能适应AAS法的灵敏度;如用石墨炉无焰原子化方法,最好需要自动化加样设备,才能提高其精密度。因此,一般实验室应用AAS法测定钼有一定的困难。

近年来极谱法测定钼,由于催化波的应用,灵敏度远远超过了比色法,在常规分析中已逐渐被广泛使用。下面着重介绍钼的硫氰酸盐比色法和催化极谱法。

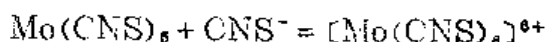
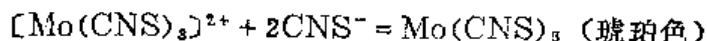
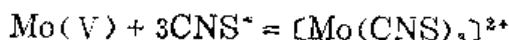
11-4.2 土壤中全量钼的测定

11-4.2.1 $HClO_4-HNO_3$ 消煮 (NH_4SCN 比色法)

11-4.2.1.1 方法原理 测定土壤全量钼的样品分解,可用 Na_2CO_3 碱熔法或酸溶法,包括 $HF-HClO_4$ 法^[17], $HF-HCl$ 法^[18]和 $HClO_4-HNO_3$ 法^[19]。溶液中的六价Mo,在酸性条件和 NH_4CNS (或 $KCNS$)存在下,被还原剂氯化亚锡还原成五价Mo。



五价钼与 CNS^- 反应,形成琥珀色的络合物, $Mo(CNS)_5$ 。用有机溶剂(乙酸乙酯或异丙醚等)萃取后比色测定。此络合物的最大吸收峰在波长470nm处,克分子吸收系数 $\epsilon_{470} = 1.95 \times 10^4$ 。在盐酸介质、乙酸异戊酯萃取,测定范围 $0.5-15 \mu g/ml$ 。硫氰酸盐络合物的逐级形成是该络合物的一个重要特性, $Mo(V)$ 与 CNS^- 的络合也有类似的情况。



其最大吸光度出现于 $Mo(V):CNS = 1:5$, $Mo(CNS)_5$ 的离解常数较小,由于硫氰酸盐的络合物逐级形成,并且各级络合物的颜色也不一样,所以在测定过程中,既要保持过量的显色剂,硫氰酸盐的加入量应为钼量的 10^4-10^5 倍,否则会形成吸光度低的 $MoO(CNS)_5$ 的络合物,使结果偏低。又需保持试剂浓度的一致,以保证良好的重现性。

硫氰酸钼络合物在盐酸体系中,用 $SnCl_2$ 作还原剂时显色酸度为 $0.8-1.7N$,酸度过低,显色慢,酸度过高,颜色不稳定,易褪为黄色溶液。如在 H_2SO_4 体系中用 $SnCl_2$ 还原,其酸度为 $1.0-2.5N$ 。

大量的铁、铜、钨、钼、钽等干扰测定,对于土壤植物中铜钨钼等含量很少,不致引起干扰,大量 Fe^{3+} 的存在与 CNS^- 形成红色的硫氰酸铁,干扰比色测定,但当少量 Fe^{3+} 存在时,加 $SnCl_2$ 还原剂后, Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 以后,不但不干扰钼的测定,反而会使硫氰酸钼的颜色加深,并可增加五价钼的稳定性,因此,在测定不含铁或含铁很少的试样时,应加入 $FeCl_3$ 溶液。溶液的含铁量或 $FeCl_3$ 的加入量,应当等于或大于溶液的含钼量。钼的干扰是采用钼皿器时引入的形成钼氯酸再被还原呈黄色,故测定钼时避免使用钼皿器。

11-4.2.1.2 主要仪器 125ml分液漏斗,分光光度计等。

11-4.2.1.3 试剂

1. 浓盐酸：优级纯。

2. 10% 氯化亚锡：溶解 10g SnCl_2 (二级) 于 10ml 浓 HCl 中，需要时加热 (低沸)，溶解后用去离子水稀释至 100ml，新鲜配制。

3. 三氯化铁溶液：溶解 49g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于水中，用去离子水稀释至 1L。

4. 42.5% (W/V) 硝酸钠溶液：溶解 42.5g NaNO_3 (二级) 于去离子水中，稀释至 100ml。

5. 异丙醚 Isopropyl ether：使用前，用 $\text{SnCl}_2 : \text{NH}_4\text{SCN} : \text{水} = 1:1:1$ 洗涤，将异丙醚放在分液漏斗中，加上述洗涤液至分液漏斗中，其用量相当于异丙醚体积的 1/10，振荡，静置分层后，弃去水相，继用 2N HCl 洗涤，用量为异丙醚的 1/10，振荡后，弃去水相，如此重复 4—5 次。

6. 10% (W/V) 硫氰酸铵溶液：溶解 50g NH_4SCN 于去离子水中，稀释至 500 ml。

7. 标准钼溶液：溶解 0.1500g 氧化钼 (MoO_3) (优级纯) 于 0.1N 10ml NaOH 溶液中，加盐酸使其呈微酸性，在 1L 容量瓶中用去离子水稀释定容至 1L。此即为 100ppm Mo 溶液。吸取 10ml 100ppm Mo 溶液至 1L，即为 1ppm Mo 标准液。

11-4.2.1.4 操作步骤^[20] 称取 1.***g 通过 100 筛目的风干的或经 105℃ 烘干土样置于 100ml 硬质烧杯中，加 20ml 浓 HNO_3 ，在电热板上低温加热氧化有机质。再加 10 ml 60% HClO_4 ，继续加热直到冒大量白烟和有机物的颜色消失为止。全部消煮过程约需一小时，所得的溶液应为无色，残渣为浅灰色。加 15ml 去离子水，过滤，滤液收集在 150ml 硬质烧杯中，用 6.5N HCl 洗残渣三次，每次用 10—15ml，最后用水洗三次，将滤液放在电热水浴锅上蒸发至干，用 9ml 6N HCl 溶解残渣^(注1)，转移洗入 125ml 分液漏斗中，加水至总体积约 40ml (使含有 $\text{Mo} 1-3\mu\text{g}$ ，含 HCl 约 1.2N)，依次加入 4.9% FeCl_3 溶液 1ml，42.5% NaNO_3 溶液 1ml^(注2)，10% NH_4SCN 溶液 5ml 和 10% SnCl_2 溶液 5ml^(注3)，每加一种溶液必须摇动混匀，打开瓶塞，用去离子水冲洗瓶颈和塞子 (假定有机相要通过瓶颈倒出，则漏斗颈部上残留的试剂和水分必须除尽)^(注4)，最后准确加入 10ml 纯化的异丙醚，摇动 2—3 分钟，静止分层后^(注5)，分离除去水相，用于滤纸擦净瓶颈，从分液漏斗的上部转移有机相至 15ml 离心管中，离心 5 分钟^(注6)，将离心好的溶液放入 1cm 比色皿中，在 470nm 波长处进行比色。

标准曲线的绘制：量取 1ppm 标准液。0.5、1.0、2.0、4.0、5.0ml 于分液漏斗中 (最终在有机相中 Mo 的浓度分别为 0、0.05、0.1、0.2、0.4、0.5ppm Mo)，各加 6N HCl 9ml，加去离子水至每分液漏斗中，使其达 45ml (酸的浓度约为 1.2N)，此后显色步骤同上。

11-4.2.1.5 结果计算

$$\text{土壤中Mo, ppm} = \frac{C \times \text{显色液体积}}{W}$$

式中: C——样品测定时从标准曲线查得 Mo ppm 数;

显色液体积——10ml;

W——土壤样品重 (g)。

11-4.2.1.6 注释

(注1) 显色时溶液的酸度应严格控制, 只有在本文中所述酸度下, 过量的 SnCl_2 才会使 Mo^{6+} 还原成 Mo^{5+} 。

(注2) 适量硝酸根的存在, 可控制 SnCl_2 还原作用的强度, 以防止五价钼被还原到三价钼。

(注3) 显色时试剂加入的顺序不宜改变, NH_4CNS 必须先加入, 而后再加入 SnCl_2 。否则易形成钼的含氯络合物, 可能是 $\text{K}_2(\text{MoOCl}_5)$, $\text{K}_2(\text{MoO}_4\text{Cl}_2)$ 或 $\text{K}_2(\text{MoCl}_6)$, 即使再加入 CNS^- 也难于使其转化成硫氰酸钼。

(注4) 分液漏斗颈部必须保持没有残余试剂和水分。因为最后在有机相中的 Mo 络合物要从分液漏斗颈部倾出时, 被试剂和水分“沾污”。

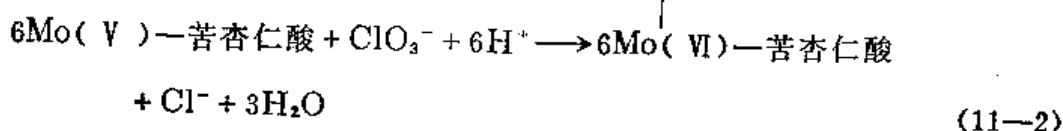
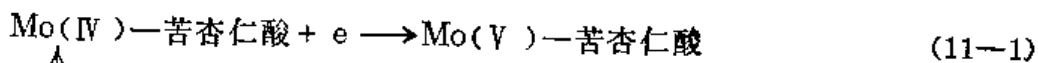
(注5) 在有机相中的颜色应为琥珀色, 如果带有红色, 表示为 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 存在, 干扰测定, 分离除去水相后, 可再加 5ml 10% SnCl_2 溶液至有机相, 激烈搅动, 反萃取除去 Fe^{3+} 的干扰。

(注6) 离心分离微小的水分, 这一步骤很重要, 因静止时, 微小的水分不易全部很快从有机相中分离出来, 结果增强了有机相的浊度, 给比色测定带来很大误差。

11-4.2.2 HClO_4 — HNO_3 消煮 (催化极谱法)

11-4.2.2.1 方法原理 土壤样品经 HNO_3 、 HClO_4 分解后, 过滤, 滤液蒸干除去 HNO_3 、 HClO_4 后, 用催化极谱法测定溶液中的钼。

钼在氯酸盐、羧基酸存在时, 产生催化波的机理是在硫酸—苦杏仁酸 (苯羟乙酸) 体系中, 钼与苦杏仁酸形成的络合物强烈地被吸附于电极表面, 产生电极反应, 6 价钼 Mo(VI) 被还原成五价的钼 Mo(V) , 与此同时, 在溶液中产生化学反应, 五价的钼被 ClO_3^- 氧化为六价的钼, 反应式如下:



反应式 (11-1) 和 (11-2) 反复进行, 其中钼 (V) 为催化体, 整个反应的结果, Mo(VI) 从 (11-2) 中不断得到补充, Mo(VI) 的浓度实际没有变化, 消耗的物质是 (ClO_3^-) , 所以极限催化电流比 Mo(VI) 的极限扩散电流高得多, 催化电流约为扩散电流的 $1.5 \times 10^3 - 3.0 \times 10^4$ 倍左右, 使钼的检测下限达到 0.06ppb 左右, 而且干扰元素少, 又不需除氧, 据此建立了钼测定方法中最灵敏的方法。

钼的催化极谱的测定条件: 据试验^[21] 硫酸-苯羟乙硫体系, 在 0.5N H_2SO_4 , 0.1

M苦杏仁酸, 25% NaClO₃ 其测定灵敏度最高。钼的起波电位 -0.1V, 峰值电位 -0.22 V。由于温度对钼的催化电流影响较大, 温度系数为 4.4% 度⁻¹, 因此作极谱图时应在恒温条件下或在相同温度下进行。铁锰对催化极谱法的影响, 当铁的含量大于钼的含量 15000 倍, 锰的含量 2000 倍时, 使钼的催化波明显的增高, 因此对于铁锰含量高的样品, 必须排除其干扰。

11-4.2.2.2 主要仪器 电热板, 恒温水浴, 极谱仪。

11-4.2.2.3 试剂

1. 2N H₂SO₄ (一级)。

2. 0.4M 苯羟乙酸 (苦杏仁酸) (二级)。

3. 50% (W/V) NaClO₃ 溶液 (二级)。

4. 732*强酸性阳离子交换树脂, 新树脂需经过活化后使用, 使用过的树脂经再生处理后可继续使用。再生时先用 2N NaOH 溶液处理, 用水洗去碱后, 再用 2N HCl 处理, 用水洗尽酸沥干后备用。

5. 标准 Mo 溶液: 同 11-2.1.3。

11-4.2.2.4 操作步骤 土壤样品用 HNO₃、HClO₄ 分解, 制备成待测液同 11-4.2.1.4。

待测液和空白试验液经蒸干后, 加 1ml 1:1 HCl, 在电热板上低温下蒸干, 加 10ml 0.3N HCl 溶液和 1g 732*阳离子交换树脂, 摇动数次, 放置过夜 (注1), 次日将清液倾至另一只硬质 50ml 烧杯中, 加 3—5ml 0.3N HCl 清洗树脂, 洗出液并入烧杯中, 如此洗涤 7—8 次, 将烧杯中溶液在电热板上低温下蒸干, 依次加入 2.5ml 50% NaClO₃ 溶液溶解残渣。半小时后, 移入电解杯中, 在极谱仪上从 -0.1V 开始, 记录钼的极谱波 (注2), 测量峰后波的波高。从标准曲线上查得 Mo 的浓度, 换算成待测样品钼的含量。

标准曲线的绘制: 将 1ppm Mo 标准溶液用去离子水稀释成 0.02ppm Mo 标准溶液。分别吸取含 0、0.04、0.08、0.16、0.24 μg Mo 标准液于 6 个 50ml 硬质烧杯中, 加 1ml 1:1 HCl, 在电炉上低温下蒸干, 加 10ml 0.3N HCl 和 1g 732*阳离子交换树脂, 以下如同待测液一样处理, 处理好的溶液, 在与待测液相同条件下, 于极谱仪上测定钼的极谱波, 测量峰后波的高度, 作钼的浓度与峰后波高度的标准曲线。

11-4.2.2.5 结果计算

$$\text{土壤 Mo, ppm} = \frac{C \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: C——由标准曲线查得 Mo 的 μg 数;

分取倍数——浸提时所用浸提剂体积/测定时吸取浸出液体积;

W——土壤样品重 (g)。

说明: μg/ml 相当于 ppm。

11-4.2.2.6 注释

(注1) 用阳离子交换树脂分离钼时, HCl 浓度应保持为0.3N, 树脂的用量也要控制在1g (干树脂) 左右。标准溶液必须同样用树脂处理。

(注2) 极谱催化波受温度的影响比较大, 温度系数为4.4%。因此极谱测定应在同一温度下进行。

11-4.3 土壤有效钼的测定

11-4.3.1 草酸—草酸铵浸提 (NH_4CNS 比色法)

11-4.3.1.1 方法原理 Tamm 溶液是 pH3.3 的草酸—草酸铵溶液, 其中具备了弱酸性, 还原性阴离子代换作用和络合作用, 能浸提水溶性的, 交换态的和溶解相当数量铁铝氧化物中的钼。溶液中的钼用 NH_4CNS 比色法测定。

11-4.3.1.2 主要仪器 往复振荡机; 高温电炉; 其他同 11-4.2.1.2。

11-4.3.1.3 试剂 草酸—草酸铵浸提剂, 24.9g 草酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}]$ (二级) 与 12.6g 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (二级) 溶于去离子水, 定容成 1L。酸度应为 pH3.3, 必要时在定容前用 pH 计校准。试剂中应不含钼。

其他试剂同 11-4.2.1.3。

11-4.3.1.4 操作步骤 称取风干土壤 (通过 1mm 尼龙筛) 25.00g, 置于 500ml 塑料瓶中, 加 250ml 草酸—草酸铵浸提剂。塞紧后在往复振荡机上振荡 8 小时或过夜。过滤, 滤纸事先用 6N HCl 洗净, 过滤时弃去最初的 10—15ml 滤液。取 200ml 滤液 (含 Mo 量不超过 $6\mu\text{g}$) 在 250ml 硬质玻璃烧杯中。于电热板上蒸发至小体积, 移入 50ml 的硬质玻璃烧杯中, 在水浴上继续蒸发至干 (注)。移入高温电炉中在 450°C 灼烧, 破坏草酸盐和有机物。取出冷却后, 加 9ml 6N HCl, 溶解残渣, 必须完全移入 125ml 分液漏斗, 加水至体积约为 40ml。以下步骤同 11-4.2.1.4, 依次加 FeCl_3 、 NaNO_2 等溶液进行显色、萃取、比色。

标准曲线的绘制: 同 11-4.2.1.4 步骤。

11-4.3.1.5 结果计算

$$\text{土壤有效 Mo, ppm} = \frac{C \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: C——由标准曲线查得比色液 Mo 的 ppm 数;

显色液体积——10ml;

分取倍数——浸提时所用浸提剂体积/测定时吸取浸出液体积 = 250/200;

W——土壤样品重 (g)。

11-4.3.1.6 注释

(注) 溶液在蒸干过程中, 要防止溅出, 特别浓度愈高, 溅出的危险愈多, 最后应在水浴上蒸干。放入高温电炉之前, 残渣必须完全蒸干, 否则在高温灼烧时有溅出的危险。

其他注释同 11-4.2.1.6。

11-4.3.2 草酸—草酸铵浸提 (催化极谱法)

11-4.3.2.1 方法原理 土壤中有效态钼经 pH3.3 草酸—草酸铵溶液浸提后, 溶液经除去草酸盐和干扰离子后, 用催化极谱法测定溶液中的钼。此法优点是方法的灵敏度高, 稳定性好, 而且易于掌握。当样品中铁锰的含量高时, 干扰钼的测定, 可以用阳离子交换树脂除去铁和锰后用本法测定。活性铁锰含量低的 (如石灰性土壤) 则破坏草酸盐和有机质后, 不经分离铁锰, 直接用本法测定。

11-4.3.2.2 主要仪器 极谱仪; 其他同 11-4.3.1.2 和 11-4.2.2.2。

11-4.3.2.3 试剂 同 11-4.2.2.3 和 11-4.3.1.3。

11-4.3.2.4 操作步骤 土壤有效钼的浸提完全同 11-4.3.1.4, 吸取 5.0—10.0ml 浸提液 (含 Mo 0.02—0.24 μ g), 置于 50ml 硬质烧杯中, 在电热板上低温下蒸干。移入高温电炉中, 至 450 $^{\circ}$ C 下灼烧 4 小时, 取出冷却。

石灰性土壤或是有机质少的砂质土等的浸出液蒸干后, 灼烧成的残渣成灰白色或灰黄色时, 可不分离铁锰, 直接加 2.5ml 2N H_2SO_4 , 2.5ml 0.4M 苯羟乙酸溶液和 5.0ml 50% $NaClO_3$ 溶液溶解残渣。半小时后, 移入电解杯中, 在极谱仪上从 -0.1V 开始记录钼的极谱波, 测量峰后波的波高。从标准曲线上查得 Mo 的浓度, 换算成土壤中的有效钼含量。以 ppm 表示之。

酸性土壤或浸出液中铁锰含量高的土壤, 需要分离铁锰后测定。

阳离子交换树脂分离法, 经灼烧后的残渣加 1:1 HCl 溶解, 在电炉上于低温下蒸发至干。加 10ml 0.3N HCl 和 1g 732* 强酸性阳离子交换树脂, 摇动数次, 放置过夜, 次日将清液倾至另一只烧杯中, 加 3—5ml 0.3N HCl 清洗树脂, 洗出液并入烧杯中。如此洗涤 7—8 次, 将洗出液在电炉上于低温下蒸干, 此后按上述的步骤测定。

标准曲线的绘制: 将 1ppm Mo 标准溶液用水释成 0.02ppm Mo 标准溶液。分别吸取含 0.02、0.04、0.08、0.16、0.24 μ g Mo 于 6 个 50ml 硬质烧杯中, 加 1ml 1:1 HCl, 在电炉上于低温下蒸干, 加 10ml 0.3N HCl 和 1g 732* 阳离子交换树脂 (如按石灰性土壤分析操作步骤, 可直接测定钼, 可不加树脂处理) 按酸性土壤分析操作步骤。以波高为纵坐标, 钼含量 (μ g) 为横坐标, 绘制标准曲线。

11-4.3.2.5 结果计算

$$\text{有效 Mo, ppm} = \frac{C \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: C——由标准曲线查得 Mo 的 μ g 数;

分取倍数——浸提时所用浸提剂体积/测定时吸取浸出液体积;

W——土壤样品重 (g)。

主要参考文献

- [1] Carlson, R. M. and J. L. Paul Potentiometric determination of boron in agricultural samples soil sci. 108: 266—272 (1969).

- [2] Holak, W. J. *Ass. offic. Agr. chem* 54, 1138 (1971).
- [3] 分析化学, 9卷6期745页(1981).
- [4] 秦怀英等, 土壤和植物中硼的甲亚胺比色法的研究 (未发表).
- [5] *Analyst* December Vol. 94 1135—1141 (1969).
- [6] *Analytical Letter* 8 (8) 559—568 (1975).
- [7] A. L. Pace *Method of soil Analysis*.
- [8] Berger, K. and E. Truog *Ind, Eng chem Ana. Ed.* 11. 540—545 (1939).
- [9] Baker, A. S. and Mortensen *Soil Sci.* 102 173 (1966).
- [10] Rhoades, J. D. R. D. Ingvalson and J. T. Hafcher *soil Sci. Soc. Amr. Proc.* 34 : 871—875 (1970).
- [11] Medlin, J. H, N. H. Suhr and J. B. Bodkin *Absorpt Newsett* 8 : 25—29 (1969).
- [12] Jackson, M. L. *Soil chemical analysis* p396—402 (1958).
- [13] C. O. Ingamells, *Talanta* 11 : 665 (1964).
- [14] C. O. Ingamells, *Ana. Chem.* 38 : 1228 (1966).
- [15] N. H. Suhr and C. O. Ingamells *Ana. Chem.* 38 : 730 (1966).
- [16] Lindsany, W. L, and Norvell *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42 : 421—428 (1978).
- [17] C. H. Kim, C. M. Owen and L. E. Smgthe. *Talanta*, 21 : 445 (1974).
- [18] J. C. Vanloon, *At, Absorpt Newsl* 11 : 60 (1972).
- [19] P. R. Hesse *Soil Chemical Analysis* 377—378 (1971).
- [20] A. L. Page *Methods of soil Analysis* 491—492 (1982).
- [21] 徐俊祥等, 土壤学报(1981).

第十二章 植物分析——水分、灰分 和各种营养元素

植物分析按其目的可分两类。一类是营养诊断分析或作物组织分析，在作物不同生育期采取全株或某合适部位的组织进行分析，借以了解作物体内各养分的积累和转化的动态，研究作物对各养分元素的吸收利用和元素之间的拮抗或协调作用以及养分新陈代谢的规律，测定作物从土壤和肥料吸收各营养元素的量，判断作物体内养分的丰缺状况（反映土壤中有效养分的供应状况及其它因素的影响），找出养分营养状况的诊断指标，为确定肥料施用时期和施用量提供科学的参考数据，以求达到经济合理施肥的目的。另一类是品质检定分析或产品分析，定量分析农作物收获物的有关成分，借以评定食品或饲料的营养价值或工业原料的品级；或者是为了查明气候、土壤、品种、水肥和耕作管理等因素对作物产品品质的影响，以求改良品种和提高栽培技术水平，或者是为了摸清收获物在贮存过程中有关成分的变化，以求妥善保藏，保质保量，减少损失，增加收益。

植物分析按其测试方式和所测成分形态的不同，又可分为两类。一类是全量分析，另一类是组织速测，测定植物组织中尚未同化而仅存于汁液中的营养成分。

本章首先叙述植物样品的采集制备和保存，水分和营养元素的全量分析，其他如农产品品质分析等则将分别在十三、十四、十五、十六章介绍。

12-1 植物样品的采集、制备和保存

植物样品的采集在植物分析中是一件十分重要而复杂的工作。如果样品缺乏代表性，分析做得再好也是徒劳，甚至还可能导致错误的判断，给生产或科研带来损失。

植物样品包括植株茎叶等组织样品，籽粒样品、蔬菜瓜果样品等，它们的采集和处理方法各不相同。以下将分别说明各类植物样品的采集和处理的一般原则和方法。

12-1.1 植株组织样品的采集、制备和保存

植株组织样品多用于诊断分析。采集植株组织样品首先要选定样株。样株必须有充分的代表性，通常也像采集土样一样按照一定路线多点采取，组成平均样品。组成每一平均样品的样株数目须视作物种类、种植密度、株形大小、株龄或生育期以及要求的准确度而定，具体数目可参考附表 15 末栏。从大田或试验区选择样株要注意群体密度、植株长相、植株长势、生育期等的一致，过大过小和遭受病虫害或机械损伤以及田边路旁的植株都不

应采集。如果为了某一特定目的例如缺素诊断而采样时，则应注意样株的典型性，并要同时在附近地块另行选取有对比意义的正常典型样株，使分析结果能在互比的情况下说明问题。

样株选定后还要决定取样的部位和组织器官，重要的原则是所选部位的组织器官要具有最大的指示意义，也就是说，植株在该生育期对该养分的丰欠最敏感的组织器官。大田作物在生殖生长开始时期常采取主茎或主枝顶部新成熟的健壮叶或功能叶，幼嫩组织的养分组成变化很快，一般不宜采样。苗期诊断则多采集整个地上部分。大田作物开始结实后，营养体中的养分转化很大，不宜再作叶分析，故一般谷类作物在授粉后即不再采诊断用的样品。如果为了研究施肥等措施对产品品质的影响，则当然要在成熟期采取茎秆、籽粒、果实或块茎、块根等样品。果树和林木等多年生植物的营养诊断通常采用“叶分析”或不带叶柄的“叶片分析”，个别果树如葡萄、棉花则常做“叶柄分析”。

植物体内各种物质，特别是活动性成分如硝态氮、氨基态氮、还原糖等都处于不断的代谢变化之中，不仅在不同生育期的含量有很大的差别，并且在一日之间也有显著的周期性变化。因此在分期采样时，取样时间应当规定一致，通常以上午8—10时为宜，因为这时植物的生理活动已趋活跃，地下部的根系吸收速率与地上部正趋于上升的光合作用强度接近动态平衡。此时植物组织中的养料贮量最能反映根系养料吸收与植物同化需要的相对关系，因此最具有营养诊断的意义。此外，在这时间采样对于当天分析工作的安排也最方便。

诊断作物氮、磷、钾、钙、镁营养状况的采样还应该考虑各元素在植物营养中的特殊性。

氮：氮在生理学上是极活动的元素，它以多种化合物形态存在于植物体，并易受许多内外因素的影响而变动。许多植物，包括木本植物的叶中通常不积累硝态氮，所以最常用的“叶分析”不测定硝态氮，而以全氮含量来衡量植株氮营养的水平。其它不少植物，包括禾本科旱地作物的叶、叶鞘、叶柄、基部组织中常有硝态氮存在，所以也可采集这些部位的组织样品进行硝态氮的诊断分析。

磷：植株体内磷的移动性很大。在外部磷源不足的情况下，生长初期吸收的磷即从老的组织转往新的组织，即所谓“再利用”。最新的成熟叶中的全磷含量比较稳定，用以诊断磷素营养状况较为可靠。如果要推算磷的转移率，当然需要按生理年龄同时分别测定新叶和老叶的全磷含量；磷的转移率愈大，反映着土壤缺磷的可能性也愈大。

钾：植物中的钾几乎都以离子形态存在，所以用浸提法（例如用2%HOAc或水）测得的钾量能接近于全钾量。由于钾容易移动，它多分布于芽、幼叶、根尖等代谢活性大的组织器官中。缺钾时首先在下部老叶显现缺症，因此诊断钾营养状况时，可以比较样株上下部组织中的浓度；如果下部成熟组织的含钾量等于甚或超过上部幼嫩组织者，表明钾的供应良好，反之则不足，特别是玉米的反映更明显。

钙：钙在植物体内主要以果胶酸钙形态存在于细胞壁的中胶层中，对于新细胞的形成

十分重要。缺钙时首先影响根系和幼叶的发育。不同植物中钙的含量差别很大，所谓喜酸植物的特征是含钙较少，喜钙植物则很高。苜蓿缺钙即生长不良，可当作缺钙的指示作物，开花时地上部分含 Ca1.75% 以上者一般不缺钙，1% 以下者施钙肥可能有反应。

镁：镁是叶绿素组成元素之一，也是多种酶的活化剂；植株中的镁也能再利用，有相当数量的镁是老叶转运到嫩叶中去的。缺镁症状先现于老叶，渐次扩展到嫩叶。诊断作物镁营养状况的采样，必须注意选择特定部位的组织和作物的生育期。

采的植株样品如需要分不同器官（例如叶片、叶鞘或叶柄、茎、果实等部分）测定，须立即将其剪开，以免养分运转。剪碎的样品太多时，可在混匀后用四分法缩分至所需的量。

样品的洗涤一般说是需要的，否则可能引起泥土、施肥、喷药等显著的污染，这对微量营养元素如铁、锰等的分析尤为重要。植物组织样品应在尚未萎蔫时刷洗，否则某些易溶养分，如钾、钙、水溶性糖等会从已死的组织中洗出。洗涤方法一般可用湿布仔细擦净表面沾污物。

测定易起变化的成分（例如硝态氮、氨基态氮、氰、无机磷、水溶性糖^{（注）}、维生素等）须用新鲜样品。鲜样如需短期保存，必须在冰箱中冷藏，以抑制其变化。分析时将洗净的鲜样剪碎混匀后立即用称量瓶或铝匙等称样，放在瓷研钵中与适当溶剂（或再加石英）共研磨，进行浸提测定。测定不易变化的成分则常用干燥样品。洗净的鲜样必须尽快干燥，以减少化学和生物的变化。如果延迟过久，细胞的呼吸和霉菌的分解都会消耗组织的干物质而致改变各成分的百分含量，蛋白质也会裂解成较简单的含氮化合物。杀酶要有足够的高温，但烘干的温度不能太高，以防止组织外部结成干壳而阻碍内部水分的蒸发，而且高温还可能引起组织的热分解或焦化。因此分析用的植物鲜样要分两步干燥，通常先将鲜样在 80—90℃ 烘箱（最好用鼓风烘箱）中烘 15—30 分钟（松软组织烘 15 分钟，致密坚实的组织烘 30 分钟），然后降温至 60—70℃，逐尽水分，时间须视鲜样水分含量而定，大约 12—24 小时。

干燥的样品可用研钵或带刀片的（用于茎叶样品）或齿状的（用于种子样品）磨样机粉碎，并全部过筛。分析样品的细度须视称样的大小而定，通常可用圆孔直径为 1mm 的筛，如称样仅 1—2g 者，宜用 0.5mm 筛；称样小于 1g 者，须用 0.25 或 0.1mm 筛。磨样和过筛都必须考虑到样品沾污的可能性，特别是微量元素分析时，测定铁、锰用的样品不能接触铁器，测定铜、锌用的样品不能接触黄铜器械，一般以用玛瑙球磨或玛瑙研钵粉碎为好，特制的不锈钢磨或瓷研钵也可选用。样品过筛后须充分混匀，保存于磨口的广口瓶中，内外各贴放一样品标签。

样品在粉碎和贮存过程中又将吸收一些空气中的水分，所以在精密分析工作中，称样前还须将粉状样品在 65℃（12—24 小时）或 90℃（2 小时）再次烘干；一般常规分析则不必。干燥的磨细样品必须保存在密封的玻璃瓶，称样时应充分混匀后多点匀取。

注释

(注) 江苏省农业科学院建议: 测定水溶性糖的新鲜植株样品, 可以先在猛烈的流动蒸气中处理30分钟, 再在65°C烘干后测定, 以便于工作时间的安排。处理方法: 待蒸锅中的水剧烈沸腾后, 开盖, 把用单层纱布包好的鲜样放在笼屉上, 盖好锅盖, 开始计时, 30分钟后取出纱布包, 铺开散热, 剪取测定部位, 放入65°C烘箱中烘干, 剪短, 磨细, 过筛。试验证明, 如此处理所得的植株干样品, 其水溶性糖总量和还原性糖量都与鲜样品的无显著差别。如果鲜样直接在65°C烘干, 或者在80—90°C烘1小时后再在60—70°C烘干, 则还原性糖量(主要由于双糖的水解)要比鲜样的增高得多, 而非还原性双糖量则大为降低。

12-1.2 籽粒样品的采集、制备和保存

籽粒样品多用于品质分析。籽粒样品有的采自个别植株, 有的采自试验小区或大田地块, 有的采自大批收获物。谷类或豆类个别植株的种子须全部留作样品。从试验区或大田采样时, 可按照组织样品的采法, 选定样株后脱粒, 也可将全区或地块脱粒的种子混匀、铺平, 用方格法或四分法缩分, 取得约250克样品。颗粒大的子实如花生、向日葵、蓖麻、棉籽等可取500g左右。从成批粮食取样时, 在保证样品有代表性的原则下, 可在散装堆中选点取样, 或可从包装中撩取原始样品, 再用四分法或分样器缩分至500g左右。

样品风干后, 除去杂质和不完善粒, 用齿状磨样机或研钵磨碎, 全部过筛, 贮于广口瓶中, 贴好标签。

12-1.3 瓜果样品的采集、制备和保存

瓜果样品多用于品质分析。瓜果根菜类的成熟期延续很长, 一般在主要成熟期采样, 必要时也可在成熟过程中采二、三次样品。每次应在试验区或地块中不少于10样株上采取簇位相同、成熟度一致的果实(或块根茎)若干个组成平均样品。平均样品的绝对数量, 较小的果实(或块根茎)如青椒之类应不少于40个; 蕃茄(洋葱、马铃薯)不少于20个; 黄瓜、茄子(大蒜、胡萝卜)不少于15个; 大的瓜果(白菜球、甘蓝球、萝卜)不少于10个。数量多时可每个切取匀致的 $\frac{1}{4}$; 总重以1kg左右为宜。

果树的果实采样要选品种特征典型的样株才能比较各品种的品质。样株要注意挑选树龄、株型、生长势、载果量等一致的正常株。在同一果园同一品种的果树中约选5—10株为代表, 从每株的全部收获中选取大中小和向阳或背阴的果实共10—15个组成平均样品, 一般总重不少于1.5kg。

采得的瓜果样品要刷洗、擦干。瓜果和蔬菜分析通常都用新鲜样品, 有的分析全部产品, 有的只分析可食部分, 随分析目的要求而定。大的瓜果或数量多时, 可匀致地切取其中一部分, 但要使所取部分中各种组织的比例与全部样品的相当。分析用的样品切碎后用高速植物组织粉碎机或研钵打碎成浆状, 从混匀的材料中多点匀取称样。多汁的瓜果也可在切碎后先用手或纱布挤出大部汁液, 残渣粉碎后再与汁液一起混匀, 称样。

瓜果样品如需干燥, 则必须力求快速, 以保存样品的成分不变。加速干燥的主要方法是将样品磨碎后高温通风干燥, 打碎的鲜样先在110—120°C的鼓风烘箱中(样品温度达

100—105℃) 烘 20—30 分钟, 然后降温, 在 60—70℃ 烘至变脆易压成粉末为止。烘的时间不宜太长, 一般短则 4—5 小时, 长则 8—10 小时。如无鼓风烘箱, 可用普通烘箱代替, 初期把门打开, 以利水分逸出。如有真空干燥箱则更好。也可以先用蒸汽(沸水蒸锅) 杀酶 15—20 分钟, 再在 60—70℃ 烘箱中烘干。

烘干过程中可能有部分糖被焦化或部分淀粉被酸性汁液水解等变化。如需测定这类成分最好利用新鲜样品, 或用酒精保存样品(将已称量的新鲜样品加入足够量的沸热中性 95% 乙醇, 使其最后浓度达 $80 \pm 2\%$, 再在水浴上回馏 30 分钟)。

12-1.4 植物微量元素分析

样品的采集与制备 Chapman(Chapman, H.D. 1966 Diagnostic Criteria for Plants and Soils. Univ. of Calif. Berkeley) 的采样技术得到了普遍的承认, 可供参考。一般常规的采样要求和方法, 可参考本书末附表 15。

植物样品的干燥和粉碎过程中, 其方法与分析常量元素样品相似, 特别值得指出的是防止干燥和粉碎过程中仪器对样品的污染, 例如干燥箱中烘干时, 防止金属粉末等的污染, 粉碎样品选用的研磨设备, 应采用不锈钢工具钢刀和网筛, 如要准确分析铁, 必须在玛瑙研钵上研磨。研磨分析标本的细度相当重要, 至少通过 20 目筛, 并充分混合, 磨细过的样品, 要贮存在密封的容器中, 在分析前, 标本应在 60—70℃ 下烘干 20 小时。

12-2 植物水分的测定

测定植物样品水分的目的有二。一是为了要了解植物的实际含水情况, 因为: ①植物水分和干物质(水分以外的物质)的含量是植物生理状态和成熟度的重要指标; ②在研究作物施肥效应和光合利用率等问题时经常要测定植株干物质积累的情况; ③种子、水果、蔬菜、饲料等的水分含量是检定品质和判断是否适于贮藏的重要标准。二是为了要以全干样品为基础来计算各成分的%含量, 因为新鲜样品的含水量变化很大, 风干样品的水分含量也随空气的湿度和温度而改变, 如果用鲜样或风干样为基础来计算各成分的%含量的数值也就会随样品含水量的改变而变动, 只有用全干样为计算基础, 各成分含量的数值才能保持不变。

测定植物样品中水分的方法很多, 应根据植物样品的特性、分析精密度的要求、实验室设备条件等情况适当选择。本节只讲述常用于植物风干样品和新鲜样品的水分测定方法。

12-2.1 风干植物样品水分的测定

12-2.1.1 方法原理 风干的植物组织样品或种子样品的水分常用 100—105℃ 烘干法测定。烘干时样品的失重被认为是水分重, 所以这是一种间接测定水分的方法。样品在高温烘烤时可能有部分易焦化、分解或挥发的成分损失而致产生水分测定的正误差, 也可

能因水分未完全逐尽（或在冷却、称量时吸湿）或有部分油脂等被氧化增重而造成负误差。但在严格控制操作条件的情况下，对多数植物样品说，烘干法仍是测定水分的较准确的标准方法。

12-2.1.2 操作步骤 取洁净铝盒，打开盒盖，放入 100—105℃烘箱中烘半小时，取出，盖好，移入干燥器中冷至室温（约 20 分钟），称重。再烘半小时，称重，两次称重之差不超过 1mg 就算已达恒重。将粉碎、混匀的风干植物样品约 3.000g 平铺在铝盒中，称量后将盖子放在盒底下，放入已预热至约 115℃的烘箱中，关门，调整温度在 100—105℃之间，烘烤 4—5 小时，取出，盖好，移入干燥器中冷却至室温后称量。再同法烘烤约 2 小时，再称量，此时可先将砝码放好，因为重量之差一般只有几毫克。如此继续烘称，直到前后两次重量之差不超过 2mg 为止。如果后一次重量大于前次，则以前一次重量为准（注1、2）。

12-2.1.3 结果计算（注3）

$$\text{水分}\%(\text{风干基}) = \frac{\text{样品烘烤前后重量之差}}{\text{风干样品重量}} \times 100$$

$$\text{干物质}\%(\text{风干基}) = \frac{\text{样品烘烤后的重量}}{\text{风干样品重量}} \times 100$$

应该指出，在植物和肥料分析中，水分%的计算习惯上都是以分析样品（风干或鲜湿的样品）为基础的，这种表示方式较易为群众理解和接受。例如，某一含水分%（鲜湿基）为 85% 的新鲜植物样品，如以干样计算，它的水分%将为 $85/15 = 566\%$ ，前者很易理解，后者则颇费解。

12-2.1.4 注释

（注1）“恒重”的标准是人为订的。此处以两次烘干物的重量之差不超过 2mg 为恒重。设样品含水 3%，3g 样品含水 90mg，如果绝对误差为 $\pm 2\text{mg}$ ，相对误差仅 $\pm 2\%$ 左右，在允许误差范围之内。

（注2）种子样品也可用快速烘干法测定水分：粉碎的粮油种子样品在 $130 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘烤 40 分钟，一次称量。此法与标准法的结果相符合。

（注3）如果要计算原来新鲜样品的水分%（鲜湿基），则必须在采样后立即记录鲜样重（ W_1 ），并在风干后记录风干样重（ W_2 ），然后按本操作步骤测定风干样品的水分。记录另称少量样品重（ W_3 ）和烘干后的干样重（ W_4 ），按下式计算原来新鲜样品的水分%。

$$\text{水分}\%(\text{鲜湿基}) = \frac{\left(\frac{W_3 - W_4}{W_3}\right) W_2 + (W_1 - W_2)}{W_1} \times 100 = \frac{W_1 W_3 - W_2 W_4}{W_1 W_3} \times 100$$

12-2.2 新鲜植物样品水分的测定

12-2.2.1 烘干法

12-2.2.1.1 方法原理 新鲜植物样品不宜直接在 100℃ 烘烤，因为高温时外部组织可能形成干壳，反而阻碍内部组织中水分的逸出，因此须在较低温度下初步烘干后再升温

至 100—105℃ 烘干。此法只适用于热稳定性高的不含易热解和易挥发成分的样品，如果是幼嫩植物组织和含糖、干性油或挥发性油的样品，都不宜采用此法。

12-2.2.1.2 操作步骤 取一小烧杯，放入约 5.000g 干净的纯砂和一支玻棒（注1），放入 100—105℃ 烘箱中烘至恒重。向杯中加入剪碎、混匀的多汁新鲜样品约 5g（注2），与砂搅匀后再称重。将杯和内容物先在 50—60℃（不鼓风）烘约 3—4 小时，冷却，称重，再同法烘约 2 小时，再称重量，至恒重为止。

12-2.2.1.3 结果计算

$$\text{水分}\%(\text{鲜湿基}) = \frac{\text{称样烘烤前后重量之差}}{\text{新鲜样品重量}} \times 100$$

$$\text{干物质}\%(\text{鲜湿基}) = \frac{\text{称样烘烤后的重量}}{\text{新鲜样品重量}} \times 100$$

12-2.2.1.4 注释

（注1）水分不很多的松散的新鲜样品可以不加砂和玻棒，或改用铝盒盛样。

（注2）粗粒的鲜样应多称些，以提高称样的代表性。

12-2.2.2 减压干燥法

12-2.2.2.1 方法原理 减压时，样品中的水分在较低温度下即易蒸发逐尽。样品干燥前后重量之差即为水分的重量。低温减压干燥法虽可用于含有易热解成分的样品，但含有挥发性油的样品仍不适用此法。

12-2.2.2.2 仪器装置（减压干燥装置） 由真空干燥箱、真空抽气机和吸湿装置三部分组成，联接方式见图 12—1。真空干燥箱 1 是一个金属圆腔的电热干燥箱，内有分层盛放样品盒的架子，外有气压计 2 和抽气管 3、4，箱门可用螺旋紧闭。另有电热和温度调节控制装置。

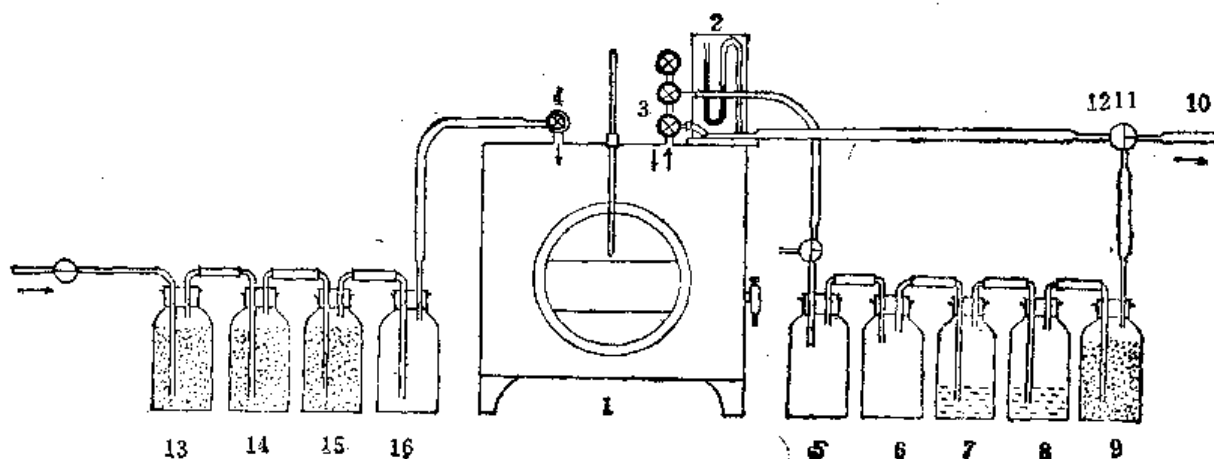


图 12—1 减压干燥装置

1. 真空干燥箱 2. 气压计 3、4. 抽气管 5、6. 安全瓶 7、8. 浓硫酸瓶 9. 减石灰或氢氧化钠瓶 10. 通往真空抽气机的导管 11、12. 三通活塞 13、14. 硅胶瓶 15. 五氧化磷或高氯酸镁瓶 16. 安全瓶

抽气机是电动的(1/4马力),有的能抽到接近真空。一般以能抽到10mm汞柱以下就可以了。

吸湿系统是为了防止水分进入抽气机和干燥箱而设置的,系由若干个洗气瓶组成,用弯玻璃管相连接。瓶7、8内盛工业品浓硫酸,进气管必须插入酸中,瓶9中装有玻璃丝和碱石灰或氢氧化钠,以防硫酸细雾进入抽气机,瓶5、6是空的安全瓶,用以防止硫酸倒吸入干燥箱。干燥箱的进气导管事前也没有吸湿、安全瓶13—16,防止空气中的湿气进入箱内。

使用前,先检查抽气机里的油量是否充足,再检查电动机是否装好,皮带松紧是否合适。一切就绪后,把干燥箱、吸湿系统和抽气机用耐压厚皮管连接起来,进行是否漏气的检查,将干燥箱门用螺旋拧紧,关闭导管阀门4,拧开导管3和活塞11、12,抽气,如果压力计不动,表明严重漏气,应检查箱门螺旋是否拧紧。当能抽至低压后,关闭活塞11,断电停止抽气几分钟,如果低压能保持不变,表示已不漏气。

12-2.2.2.3 操作步骤 将剪碎、混匀的相当于干物质1—2g的新鲜植物样品放在已知恒重的铝盒(直径5cm以上,深度4cm以下)中,称量后放入真空干燥箱。在未抽气前先行预热,使箱内温度上升到比要求的温度(例如60℃或70—80℃)略高5℃左右。然后抽气至要求的低压(例如25mm或100mm汞柱)。在最初阶段,由于样品的水汽大量逸出而凝结在箱门玻璃上,而且由于仪器本身难以避免的缓慢漏气,箱内气压渐有上升。当气压计所示气压升到150mm汞柱时即须再行抽气。此时由于箱内空气非常稀薄,水分蒸发时,箱内温度可能稍稍低于要求的温度,须注意调节温度至需要的范围。

当抽至所需低压,在切断抽气机电源以前,必须先关闭活塞11,然后再断电源,以维持箱内低压和防止浓硫酸倒吸。在开动抽气机时则恰相反,须先开动抽气机,再拧开活塞11。样品一般须经5小时以上的干燥才能全干。这时关闭活塞11,停止抽气,小心地微微拧开进气导管阀门4,使空气徐徐进入干燥箱。进气不能过速,以免空气剧烈流动而吹散粉状样品。打开箱门,取出铝盒,盖紧,移入干燥器中冷却至室温后称量。计算新鲜样品的水分或干物质%(鲜湿基)。

12-2.2.3 蒸馏法

12-2.2.3.1 方法原理 用一种与水不溶混的、能与水形成恒沸混合物(注1)的、或沸点在100℃以上的有机液体作为水的载体,与含水的样品一起蒸馏,将馏出的水和载体的混合蒸气冷凝,并收集在刻度的接受器内,待水相与有机相(载体)分开后,即可读取馏出水的体积,计算样品的水分%。

蒸馏法测定水分时最常用的载体是甲苯,其它如二甲苯、苯,适当的石油馏份、庚烷、四氯乙烯等也可根据样品特性分别选用(注2)。这些载体的性质及其适用于水分测定的样品汇列于表12—1。选择载体时应考虑到样品的热分解性、润湿性和比重,以及载体的化学惰性,易燃性和毒性。

含有挥发性油和干性油(易被空气氧化)的样品,用蒸馏法测定水分的结果比用烘干

法为可靠, 因为样品是在载体的化学惰性气雾保护下加热蒸馏的, 并且挥发性物质和易氧化物质的重量改变时对本法也不会引起误差。本法更适用于含水较多的样品, 因为测读馏出水体积的误差较小, 准确度可达 0.1% 水分。

12-2.2.3.2 仪器装置 蒸馏法只需用较简单的蒸馏装置, 因为并不要求高效率的分馏。但是冷凝器和接受器的设计则很重要, 须能防止异相的 (由有机相和水相组成的) 冷凝物停阻在冷凝器或通到接受器的管道上。20 年代初期的迪安—斯塔克 (Dean—Stark) 装置最为简单实用。经改进后迄今仍在应用。该装置包括蒸馏瓶, 冷凝器和倾注式接受器三部分, 如图 12—2 所示。根据图示尺寸 (mm), 接受器下部刻度管的容量为 5ml。可

表 12—1 蒸馏法测定水分所用的几种液体载体 [2]

载 体	载体—水恒沸混合物		水在载体中的溶解度 (约 25℃ 时)		载体在水中的溶解度 g/100g		适用于下列样品的水分测定
化 合 物	沸点℃	比 重 (25℃ 时)	沸点℃	H ₂ O%	g/100g	g/100g	
甲 苯	110℃	0.866	84.1	19.6	0.06	0.06	植物组织、谷类及加工品, 食品, 油脂, 糖类, 果酱, 土壤等
二 甲 苯	约 140	0.864	94.5	40.0	0.04	0.05	食品, 油脂, 肉类, 糖类, 糖浆, 土壤等
苯	80.2	0.879	69.25	8.8	0.06	0.08	谷类, 油脂, 蛋白, 糖类, 糖浆等
庚 烷	98.5	0.683	80.0	12.9	0.015	0.01	油料种子, 油脂
四氯乙烯	120.8	1.627	88.5	17.2	0.03	0.01	水果, 食品
石油馏份	不 定	不 定	—	—	不定	—	植物组织, 谷类及加工品, 食品, 油脂等

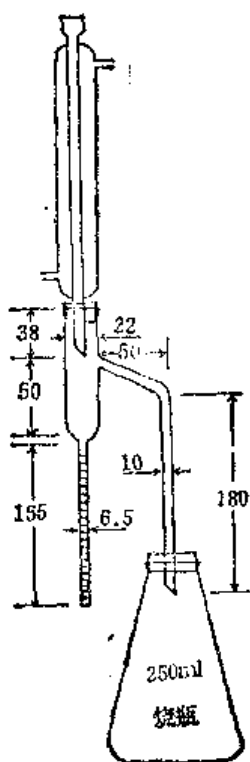


图 12—2 蒸馏法
迪安—斯塔克装置

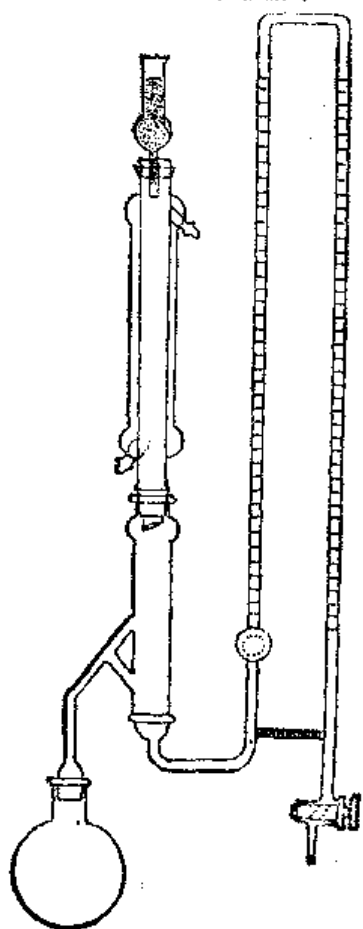


图 12—3 蒸馏法
巴尔—亚伍德装置

读到 0.01ml。这种装置可用于一般的常规分析,但精度较差,因为小水滴会粘附在仪器内壁,测量水的体积不够精密,有机相和水相的界面不很清晰。

图 12—3 是巴尔—亚伍德 (Barr-Yarwood) 装置,它适于精密分析之用,并可加速蒸馏过程,因为:①接受器左壁向上倾斜的流出管可使小水滴转流入接受器而不致象迪安—斯塔克装置那样回流入蒸馏瓶;②接受器右方的刻度量水管是用外径 8mm 玻管制作的,两臂各长 50cm,内径为 2mm (不超过 4mm) 时,总容量为 5ml,准确度为 $\pm 0.003\text{ml}$;③量管基部的圆球 (内径约 4mm),可让小水滴在此集合并与水层结合起来;④仪器内壁用硅酮聚合物涂膜,可防止小水滴的沾附。用此仪器测定水分的误差不超过 0.027g 水,因此样品含水少至 0.5g 时仍可靠地测定。

12-2.2.3.2 操作步骤

1. 用迪安—斯塔克装置测定,先把接受器和冷凝器用铬酸—硫酸洗液仔细洗涤,再用水充分淋洗,移入烘箱中烘干,以防止测定时有水滴沾附内壁。

将准确称取的样品 (估计含水为 2—5ml) 装入干燥的烧瓶中,加入约 75ml 甲苯 (化学纯),使样品全部淹没,按图 12—2 的方式把仪器联接好。从冷凝器的上口注入甲苯,充满接受器。然后加热蒸馏瓶,缓缓蒸馏,调节馏出速度约为 2 滴/秒。至大部水分蒸出后,再增大蒸馏速度至约 4 滴/秒。待水分近于全部蒸出时,再由冷凝器上口注入少量甲苯,洗下内壁可能沾附的小水滴。继续蒸馏片刻,直至接受管中的水量不再增加,上层的甲苯液体已澄清透明,不再含微水粒而浑浊为止。如果冷凝器内壁还沾附水滴,可用饱蘸甲苯的小长柄毛刷把它推刷下去。全部操作过程约需 1 小时。卸下接受器,放冷至室温。如有水滴沾附接受器的内壁,可用包有橡皮头的铜丝把它推下。待水与甲苯完全分离后,读取水的体积,计算样品的水分%。

2. 用巴尔—亚伍德装置测定①:新的仪器须充分洗涤并用硅酮聚合物涂膜 (注 3),以防测定时内壁沾附小水滴。

准备测定时,将图 12—3 所示的蒸馏瓶卸下,换一橡皮帽堵住接受器。从冷凝器上口注入甲苯,在活塞尖口外用橡皮吸水球吸一下,使甲苯注满虹吸的刻度量管,关闭活塞。

将装有样品 (含水约 1—3ml) 和甲苯的蒸馏瓶联结好,加热蒸馏,馏速约为 1 滴/秒。当水不在蒸出时,稍稍拧开活塞,使水到达量管基部的圆球处为止。然后全部拧开活塞,把水引到量管面下开口的右臂中为止,关闭活塞,读取水的体积,计算样品的水分%。

连续测定时,冷凝器只须用甲苯喷洗即可。不用时,仪器须充满含有少量硅酮树脂的干甲苯。

12-2.2.3.4 注释

(注 1) 恒沸混合物,在一定条件下蒸馏时,与液体处于平衡的蒸气具有与液体混合物相同的组分,则该混合物有一与所含各组分不同的沸点,称为恒沸点;这种混合物称为恒沸混合物。恒沸混合物与纯液体不同之处是当压力改变时,不仅它的沸点改变,而且它的组成也改变了。

① 参阅 Kolthoff, I. M. 等编 1961, *Treatise on Analytical chemistry*, Part II vol. I, pp. 121 及 194

恒沸混合物的恒沸点比所含各组分的沸点都低的，称为负恒沸混合物，比各组分的沸点都高的，称为正恒沸混合物，蒸馏法测定水分所用的载体与水组成的恒沸混合物是负恒沸混合物（参阅表10—2）。

例如，用甲苯与含水的样品共同蒸馏时，初期，水和甲苯同时被馏出，此时沸点低于甲苯的沸点；其后，水量渐少，蒸气中甲苯成分渐高，沸点也随之上升；最后，水分蒸完，沸点即达甲苯的沸点。

（注2）这几种载体中以二甲苯为最好，因为它蒸馏时所需的时间最短，水的回收率也较高，但二甲苯的价格较高。其次是甲苯，而它的价格低得多。苯一般较少应用，因为水在苯中的溶解度较高（0.06%），而水在此恒沸混合物中的%嫌低（8.8%）。四氯乙烯的优点是不着火（其余5种载体都易着火），但有毒。

（注3）仪器的洗涤和涂膜方法：仪器内壁用铬酸—硫酸洗液充分洗涤，用水淋洗，再用氢氧化钾的酒精溶液浸泡1小时，再依次用酒精、浓硝酸和蒸馏水洗涤，导入蒸气蒸洗3小时，最后吹入滤过的空气使之干燥。用2—3%硅酮的四氯化碳溶液注满仪器，30分钟后排出液体，将仪器在110℃烘干，再在250—275℃焙烤2小时。为保证涂膜均匀，可重复一次硅酮处理。仪器在每次测定蒸馏后如用含有少量硅酮树脂的甲苯淋洗，则其内壁表面在几个月内可保持完整无损。

硅酮分子结构的骨格与硅酸盐矿物相同，具有 $—Si—O—Si—O—$ （硅氧烷）结合，Si原子上更有R基（烷基、芳香基等）联结，它的优良特性是具有高的耐热性、排水性、电的绝缘和排水性皮肤等。

12-3 植物粗灰分的测定

植物有机体灼烧后的残余物称为“粗灰分”。植物体的灰分含量并不高（约占干物质的2—7%，平均5%左右），但对植物的生长发育有很重要的意义。植物干物质中灰分的含量随植物种类、品种、不同器官和部位，生育期以及土壤、气候、施肥和其它农业技术措施等因素而变动。一般地说，叶部含灰分最高，特别是在幼苗期，茎秆次之，种子中更少。不同植物和器官中灰分的组成也各有其特征，例如一般茎叶的灰分中以钾、钙较多，谷类和玉米种子的灰分中以磷、钾占多数，豆类种子则以钙为较多，有趣的是茎叶中的钙常高于镁，种子中则常为镁高于钙。

测定植株各部分灰分含量可以了解各种作物在不同生育期和不同器官中灰分的含量及其变动情况，也可以查明施肥、土壤、气候等因素对灰分含量变化的影响。农产品及其加工品的粗灰分含量也是品质检定的项目之一。

样品在适当条件下灼烧灰化后，除了测定粗灰分以外，必要时还可以在其中测定各组成——灰分元素，如磷、钾、钠、钙、镁和多种微量元素。

12-3.1 方法原理

粗灰分常用简单、快速、节约的干灰化法测定，即将样品小心地加热炭化和灼烧，除尽有机质，称量残留的矿物质，即可计算粗灰分%。这些矿物质主要是各种金属元素的碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐、氯化物等。由于燃烧时生成的炭粒不易完全烧尽，样品上粘附的少量尘土也不易完全洗净，而且植物样品灼烧后灰的组成已有改变（例如碳酸盐增加，氯化物和硝酸盐损失，有机磷、硫转变为磷酸盐和硫酸盐，重量都有变化），这样测得的灰分称为“粗灰分”。

灼烧时的温度必须控制在 525°C 左右 ($500\text{--}550^{\circ}\text{C}$; 坩埚呈暗红色), 不可过高或操之过急, 否则会引起部分钾、钠的氯化物挥发损失 (磷酸盐在 600°C 以下不致挥发, 太高时也会损失); 而且钾、钠的磷酸盐和硅酸盐类也会熔融而把炭粒包藏起来, 不易烧尽。加热的速度也不可太快, 以防急剧干燥时灼热物的局部产生大量气体而致微粒飞失——爆燃, 而且在高温时磷、硫等也可能被炭粒还原为氢化物而逸失。对于含磷、硫、氯等酸性元素较多的样品, 例如种子类及其加工品, 为了防止高温时这些元素的逸失, 须在样品中加入一定量的镁盐或钙盐等补充足够量的碱性金属元素, 使酸性元素形成高熔点的盐类而固定起来, 再行灰化。这时当然要做空白测定, 校正加入金属盐的量 (注1)。有人也建议在样品中加 2ml 纯橄榄油, 焦化, 525°C 灼烧 45 分钟, 可得近于白色的粗灰分; 也可以在灼烧过程中添加几滴蒸馏水或浓硝酸等, 加速灰化过程。

应该指出, 一些灰分元素在灰化过程中可能形成难溶的复杂硅酸盐, 即使用盐酸长时间消煮也不溶解。例如锰、铜、锌等含有其总量的 $1/4$ 以上形成这类难溶物。这对粗灰分的测定虽无影响, 但对个别灰分元素, 特别是微量元素的测定必将产生严重误差。因此, 用于灰化法制备个别微量元素待测液的操作细节与本节粗灰分测定都不尽相同; 或者可改湿灰化法来制备灰分元素的待测液。

12-3.2 操作步骤

将标有号码的瓷坩埚 (注2) 在高温电炉中灼烧 15—30 分钟, 移至炉门口稍冷, 放入干燥器内冷却至室温 (20—30 分钟), 称重。必要时再次灼烧、冷却、称重, 至恒重为止。在已知重量的坩埚中准确称取磨细 (注3)、烘干、混匀的样品 2—3g (称准到 0.01 g), 放在电炉上缓缓加热炭化 (注4), 烧至无烟时, 移放在已烧到暗红色的高温电炉门口处, 片刻后再放进炉内深处, 关闭炉门, 加热至约 525°C (暗红色), 在此温度下烧至灰分近于白色为止, 大约需 1 小时 (45 分钟至 2 小时, 视样品种类和称样大小等而异)。将坩埚移放在炉门口稍冷, 再放入干燥器中冷至室温, 立即称重。必要时再次灼烧, 至恒重为止 (注5)。计算粗灰分% (干基)。粗灰分多为灰白色。如现红棕色, 表示含铁较多; 如带绿色, 表示含锰较多。如果黑色炭粒较多, 可在冷却后加水湿润, 使包被的盐膜溶解, 炭粒暴露, 再在水浴上蒸干, 同上灼烧、称量。

12-3.3 注 释

(注1) 含磷较高的样品 (种子), 可先加入一定量的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 酒精溶液后再行灰化, 温度高达 800°C 也不致引起磷的损失。由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 容易导致爆燃, 所以通常愿用后者。含硫、氯较高的样品, 可用 Na_2CO_3 或石灰溶液浸透后再灰化。同理, 用于灰化法制备硼的待测液时, 植物样品须先加 NaOH 后再行灰化, 以防 H_3BO_3 挥发损失。新鲜样品中的硼甚至在烘干过程中也可能有部分随蒸气挥发, 所以最好直接用新鲜植物样品来测定硼。

现举醋酸镁灰化法为例, 说明添加碱性金属盐类的干灰化法的操作步骤: 用移液管加 5ml $\text{Mg}(\text{OAc})_2$ 酒精溶液 ($4.054\text{ g Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50ml 水, 加酒精至 1L) 于 3—5g 面粉、面包等样品, 或

加10ml于1g麦麸、米糠、麦芽等样品，放置2分钟，蒸去过量的酒精，炭化，700°C灼烧，在干燥器中冷却，称重。同时做空白测定，校正加入的MgO量（醋酸盐灼烧后变成的氧化物）。

（注2）新坩埚及盖可用FeCl₃和蓝黑墨水（墨水也含0.5%FeCl₃·6H₂O）的混合液编写号码，灼烧后即遗有不易脱落的红色Fe₂O₃痕迹的号码。

（注3）粗灰分测定用的样品过1mm筛即可，不宜太细，以免燃烧时飞失。样品应疏松地装入坩埚中，较易氧化完全。

（注4）也可用煤气灯或酒精灯焦化：将盛有样品的坩埚斜放在泥三角架上，半盖坩埚盖，用小火加热，使样品在通气情况下逐渐炭化。

（注5）用过的坩埚经初步洗刷后，可用粗盐酸或废盐酸浸泡10—20分钟，再用水冲刷洁净。

12-4 植物常量元素的分析

12-4.1 概 述

在植物必需的常量元素中，氮、磷、钾、钙和镁是土壤农化分析的常规分析项目，尤以三要素的测定更为经常和重要。不论在诊断作物氮、磷、钾的营养水平和土壤供应各该元素的丰缺情况时，或者在确定作物从土壤摄取各元素的数量和施肥效应时，都经常要测定植物全株或某些部位器官中有关元素的含量。在收获物品质检定工作中，这5种元素的测定也有重要意义，例如食品和饲料中蛋白质的测定实际上就是有机氮的测定，而磷、钾、钙等则是营养价值最高的灰分元素。

在作物化学诊断分析工作中，关于各类作物在不同生育期（特别是生长发育的关键时期）和不同部位器官（特别是敏感部位器官）中氮、磷、钾临界浓度（或果树诊断的标准值）的拟订很重要，它是解释分析结果和提出增产措施建议所必需的资料。这方面的数据国内国外都有许多报道，并有专著问世。但必须注意，各资料中报道的指标都是仅指某一采样期和某一特定部位器官而言的；诊断工作很复杂，植株内各营养元素彼此之间又有协助作用和拮抗作用，某元素浓度的高低会影响到另元素的指标或临界值。因此本书末附表16的数据只能参考。决不可盲目地生搬硬套，各地区必须通过几年实验、摸索出当地适用的指标。表12—2是几种蔬菜作物组织中全氮、磷、钾、钙、镁的正常含量范围，可供蔬菜作物营养诊断时解释分析结果参考之用。此表中的浓度范围并非缺乏和过量的界限，而是作物组织成分受气候、土壤条件以及栽培技术和品种等因素而变动的范围。

养分水平的定义在各资料中不一致，附表16中选用的定义如下。

缺乏：某养分在此水平时有缺素症状表现，不论其它养分是低量或足量，施用该养分时对作物产量或植株吸收该元素之量都有反应。

低量：某养分在此水平时尚无明显的缺素症表现，但对施用该养分时一般都有反应，但也可能无反应，须视品种、土壤、气候、管理等条件而定。

足量：达此水平时，该养分的供应是合适的，是正常的丰产水平。校正另一养分的缺乏后，此养分的足够状态可能有所改变，须另行评定。

高量：达此水平时，该养分已富裕，也不会直接减产；但该养分浓度可能对其它某养分的供应有影响。

临界浓度：与在临界浓度以上的植株生长最早开始受到阻碍时的浓度，称为临界浓度。此浓度相当于足量范围的低量范围的高限；低于此值时，将减产或出现缺素症。果树诊断的标准值大致相当于临界浓度。

表 12-2 几种蔬菜作物组织中全氮、磷、钾、钙、镁的正常含量范围
(全N、P、K、Ca、Mg%，干基)

作物	生育期和采样部位	元素含量范围				
		N	P	K	Ca	Mg
菜豆	开始结荚时新成长的叶	3.0—6.0	0.25—0.50	1.8—2.5	0.8—3.0	0.25—0.70
豌豆	生长中期新成长的叶	2.7—3.5	0.25—0.35	1.5—3.0	1.5—2.5	0.25—0.40
菠菜	30—50天时新成长的叶	4.2—5.2	0.48—0.58	3.8—5.3	0.6—1.2	1.6—1.8
甘蓝	已长至一半时嫩的外包叶	3.0—4.0	0.30—0.50	3.0—4.0	1.5—3.5	0.25—0.45
花椰菜	刚结球时的叶片	3.0—4.5	0.54—0.72	3.0—3.7	0.7—0.8	0.24—0.26
芹菜	生长一半时新成长的叶	3.0—4.0	0.30—0.60	3.5—5.5	0.4—1.5	0.25—0.40
甜菜	成熟期新成长的叶	3.5—5.0	0.20—0.30	2.0—4.0	2.5—3.5	0.30—0.80
芜菁	生长中期新成长的叶	3.5—4.5	0.35—0.60	—	3.0—5.0	—
胡萝卜	生长中期新成长的叶	2.1—3.5	0.20—0.30	2.5—4.3	1.4—2.0	0.43—0.53
洋葱	生长中期新成长的叶	1.5—2.5	0.25—0.40	—	—	—
青葱	生长中期新成长的叶	3.0—4.5	0.20—0.30	4.0—5.4	0.4—0.6	1.0—1.7
蕃茄(搭架的)	果成熟时新成长的叶	2.5—4.0	0.30—0.60	3.0—4.0	0.5—2.0	0.6—1.0
西瓜	生长中期新成长的叶	2.0—3.0	0.20—0.30	2.5—3.5	2.5—3.5	0.6—0.8

摘自Walsh, L. M. 等, 1973, Soil Testing and Plant Analysis, pp.367—368.

12-4.2 植物全氮的测定

植物体内氮素主要以有机氮素如蛋白质和氨基酸等的形态存在于植物组织中，所以植物全氮的测定通常均用开氏法。开氏法是用 H_2SO_4 和混合加速剂或氧化剂消煮样品中有机物和有机含氮化合物，使其转变成无机铵盐之后，测定氮的含量，而以 H_2SO_4 —混合加速剂——蒸馏法被公认为定氮的标准方法。鉴于植物组织中有机质的结构较为简单，易于分解，有机氮比较容易转化为铵态氮，故氧化剂的使用也很普遍，尤以 H_2SO_4 — H_2O_2 方法用得最多，此法的重要特点是样品一次消煮可以同时测定N、P、K。

如前所述，开氏法测定的是有机氮和铵态氮，不包括硝态氮。如果某些植物样品（如幼嫩的茎叶等）含有相当量的硝态氮，则必须把原来的开氏法加以修改，开氏法消煮前，先用含有水杨酸的浓硫酸处理，使硝态氮与水杨酸，在室温下，生成硝基水杨酸，再用 $Na_2S_2O_5$ 或Zn粉使硝基水杨酸还原为氨基水杨酸；然后进行开氏消煮（此处必须用 H_2SO_4 —混合加速剂法消煮，不能选用 H_2SO_4 — H_2O_2 法消煮，因溶液中存在大量还原剂（ NO_2 、 S_2O_3 ），将全部有机氮（包括氨基水杨酸）转化为铵盐。同时，此法消煮得到的待测液，不能用比色法测定氮和磷。

也可以用铬粒在酸性条件下还原硝态氮后,然后用开氏法继续消煮。

12-4.2.1 混合加速剂——蒸馏法

12-4.2.1.1 方法原理 同土壤全氮测定。

12-4.2.1.2 主要仪器 开氏瓶 (50ml); 电炉 (800W); 半微量蒸馏器。

12-4.2.1.3 试剂 同4-2.1.3。

12-4.2.1.4 操作步骤 称取烘干植物样品 (0.25mm) $0.2\times\times\times\sim0.3\times\times\times\text{g}$ (注1) (含N约1mg), 置于50ml的干燥开氏瓶中 (注意勿沾在瓶颈上), 加混合加速剂1.8g, 滴加几滴蒸馏水湿润样品, 再加浓 H_2SO_4 5ml, 小心摇匀后, 盖上小漏斗, 放在电炉上, 开始用小火加热 (注2), 当消煮液呈棕色时, 可加高温度, 消煮至溶液呈清亮带浅蓝色时, 再加热约10分钟, 取下冷却, 供氮的测定 (注3)。同时进行空白试验, 以校正试剂误差。

将全部消煮溶液注入半微量蒸馏器, 加碱进行蒸馏、滴定。操作步骤同4-2.1.4。

12-4.2.1.5 结果计算 同4-2.1.5。

12-4.2.1.6 注释

(注1) 样品称量不宜 $<0.1\text{g}$; 如果样品含氮量高, 可将消煮好的溶液定容, 取一部分用蒸馏法定氮。

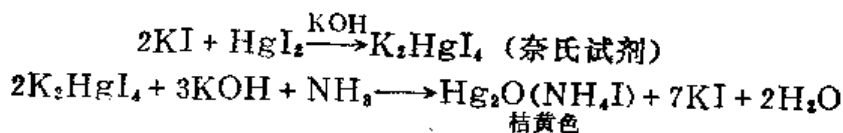
(注2) 在消煮过程中须经常转动开氏瓶, 使飞溅在瓶壁上的样品及早回流到酸液中, 特别在消煮开始之后不久, 会有大量气泡向上逸, 更应注意, 勿使逸出瓶外。

(注3) 本法测定的N不包括 $\text{NO}_3\text{—N}$, 如需包括 $\text{NO}_3\text{—N}$ 的全量N测定, 参考本书附包括 $\text{NO}_3\text{—N}$ 的全N测定方法。

12-4.2.2 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ ——比色法

12-4.2.2.1 方法原理 植物中的氮磷大多数是以有机态存在, 钾是以离子态存在, 样品在浓 H_2SO_4 溶液中, 经脱水碳化、氧化等一系列作用; 同时氧化剂 H_2O_2 在热浓 H_2SO_4 溶液中, 分解出新生氧, $\text{H}_2\text{O}_2\rightarrow\text{H}_2\text{O}+[\text{O}]$ 具有强烈的氧化作用, 分解 H_2SO_4 所没有破坏的有机物和碳, 变成 CO_2 、 H_2O , 使有机氮、磷转化为铵盐和磷酸盐, 可在同一消煮液中分别测定氮、磷、钾 (见磷、钾测定)。

待测液中的氮在pH11的碱性条件下与奈氏试剂作用生成桔黄色络合物, 其反应式如下:



其桔黄色深浅与氨态氮含量成正比, 可以用比色法测定。

奈氏比色法测定氮, 溶液的pH4时不显色, 从pH4—11之间随pH的升高而颜色加深, pH11时显色完全。符合比耳定律的工作范围为 $0.2\sim3\text{ppm NH}_4\text{—N}$; 凡是在测定溶液中引起混浊的物质有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 S^{2-} 以及酮、醇等, 在植物分析中主要是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子的干扰, 可加酒石酸钠络合掩蔽之。

12-4.2.2.2 主要仪器 分光光度计; 其他同12-4.2.1.2。

12-4.2.2.3 试剂

1. 浓 H_2SO_4 (三级)。
2. 30% H_2O_2 (二级)。
3. 10% (W/V) 酒石酸钠溶液: 溶解 100g 酒石酸钠 (二级) 于水中, 最后稀释至 1L。
4. 10% (W/V) KOH 溶液: 溶解 10g KOH (二级) 于水中, 稀释至 100ml。
5. 奈氏试剂: 溶解 45g HgI_2 和 35.0g KI 于少量水中, 将此溶液洗入 1L 容量瓶中, 然后加入 112g KOH, 加水至 800ml, 摇匀, 冷却后, 稀释至 1L。放置数日后, 将上层澄清液虹吸入棕色瓶中备用。

6. 100ppm N ($\text{NH}_4\text{—N}$) 标准溶液: 称取 0.3817g 烘干 NH_4Cl 溶于水中, 定容至 1L, 此为 100ppmN ($\text{NH}_4\text{—N}$) 贮备标准液。吸取上述溶液 50ml, 稀释至 500ml, 即为 10ppmN ($\text{NH}_4\text{—N}$) 工作溶液。

12-4.2.2.4 操作步骤 称取烘干植物样品 (0.25mm) 0.3***—0.5***g, 置于 50ml 的开氏瓶 (或消化管) 中, 先用少量水湿润瓶颈上的样品, 然后加浓 H_2SO_4 8ml, 轻轻摇匀 (最好放置过夜), 瓶口放一弯颈小漏斗, 在电炉上先小火消煮, 待 H_2SO_4 分解冒白烟逐渐增高温度, 当溶液全部呈棕黑色时取下, 加 10 滴 H_2O_2 (注1), 并要不断摇动瓶子, 再加热至微沸。2—5 分钟, 取下, 稍冷后重复加 H_2O_2 5—10 滴, 再消煮, 如此重复 2—3 次, 每次添加的 H_2O_2 应逐次减少 (共约 2ml 左右), 消煮到溶液呈无色或清亮后, 再加热约 5—10 分钟, 以除尽剩余的 H_2O_2 (注2), 取下, 冷却, 用少量水冲洗弯颈漏斗, 洗液流入开氏瓶。将消煮液定量地移入 100ml 容量瓶中, 用水定容。用定量滤纸过滤到三角瓶中, 或放置澄清后供氮、磷、钾的测定。消煮时进行空白试验, 以校正试剂误差。

吸取 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 消煮液及空白试验液 1—5ml (注3), 置于 50ml 容量瓶中, 加 2ml 10% 酒石酸钠溶液, 充分摇匀, 再加 10% KOH 溶液中和之 (另取相当量消煮溶液做空白试验, 用酚酞作指示剂, 试验中和时需 KOH 溶液毫升数), 加水稀释至约 40ml, 摇匀 (注4), 加 2.5ml 奈氏试剂, 加水至刻度, 充分摇匀。半小时后, 用 410nm 波长进行比色。

标准曲线的绘制: 分别吸取 10ppmN ($\text{NH}_4\text{—N}$) 标准溶液 0、2.50、5.00、7.50、10.00、12.50ml 置于 50ml 容量瓶中, 同上述步骤进行显色后, 此系列标准溶液为 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5ppm N ($\text{NH}_4\text{—N}$), 在 410nm 波长进行比色。以空白消煮液显色后, 调节仪器零点。

12-4.2.2.5 结果计算

$$N\% = \frac{\text{显色液N(ppm)} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W \times 10^3} \times 100$$

式中: 显色液N (ppm) —— 从标准曲线查得样品液中 $\text{NH}_4\text{—N}$ 的 ppm 数;

显色液体积 —— 50ml;

分取倍数 —— 消煮液定溶体积/吸取消煮液体积;

W ——烘干样品重 (g);

10^6 ——将ppm换算成g。

12-4.2.2.6 注释

(注1) 加 H_2O_2 时, 要直接滴入瓶底溶液中, 如果滴在瓶壁颈上, H_2O_2 很快分解, 失去氧化效果。

(注2) 溶液中残余的 H_2O_2 必须加热分解除去, 否则会影响N、P比色测定。

(注3) 如果样品含氮量很高, 可将消煮液先稀释后, 再吸取稀释液进行比色测定。

(注4) 奈氏比色法测定氮, 常受钙、镁、铁等离子的干扰, 又因在碱性溶液中显色, 显色后又非真溶液, 故每加一种试剂, 必须充分摇匀, 勿使局部浓度太高而产生混浊。当 NH_3 的浓度太高, 也会产生混浊, 此时, 必须减少待测液用量, 或经稀释后, 用稀释液进行显色。

附包括硝态氮的消煮

称取烘干样品0.2—0.3g, 置于50—100ml开氏瓶中, 加含水杨酸或苯酚的浓 H_2SO_4 10ml, 摇匀后, 在室温下 (25°C左右) 放置约30分钟, 加入约1.5g $Na_2S_2O_3$ 或0.4g Zn粉和10ml水, 放置约10分钟, 待还原反应完成后, 按12-4.2.1.4法消煮。待测液仅供全氮测定, 氮的测定用蒸馏法, 见12-4.2.1.4, 试剂配制参阅有机肥料全氮测定。在消煮样品的同时, 做空白试验。

12-4.3 植物全磷的测定

植物体内磷主要以有机磷如核酸、磷脂, 植素等的形态存在于植物组织中, 有机磷须经干灰法或湿灰法分解转变成无机正磷酸盐。溶液中的磷一般用比色法测定。

湿法灰化应用不同比例的 HNO_3 、 H_2SO_4 与 $HClO_4$ 的方法较为普遍, 湿灰化法的消煮温度不会高于混合酸的沸点, 灰分元素不会形成难溶的复杂硅酸盐, 而且当用 H_2SO_4 或 $HClO_4$ 消煮时, 可使 SiO_2 充分脱水且使其吸附作用降至最低限度, 不致造成灰分元素测定产生显著的负误差。但是由于试剂用量大, 会带来污染的危险, 试剂空白值大。当然加有 HNO_3 的湿灰化法, 则不能在消煮液中同时测定氮。

在干灰化法中, 所用温度和时间有所不同, 一般建议灰化温度不超过 500°C, 而时间为2—8小时, 近年来, 在改进的干法灰化中, 添加一些“助灰化剂”, 如在灰化时, 通 O_2 , 添加 $KHSO_4$ 等, 帮助灰化, 干灰法添加试剂量少, 污染的可能性比湿灰法少, 且简便易行。对于植物全磷的测定用 H_2SO_4 — H_2O_2 法可同时测定氮、磷、钾较为方便。总之, 方法的选择应根据测定元素种类、具体条件来决定。溶液中磷的测定, 最常用的是钼蓝比色法和钒钼黄比色法, 应根据样品中磷的含量决定, 当含量高时, 选用钒钼黄法为佳, 反之, 则可用钼蓝法。

12-4.3.1 H_2SO_4 — H_2O_2 消煮——钒钼黄比色法

12-4.3.1.1 方法原理 植物样品经 H_2SO_4 — H_2O_2 分解 (同12-4.2.1.1)。

待测液中的正磷酸盐能和偏钒酸盐和钼酸盐在酸性条件下作用形成黄色的杂聚化合物钒钼酸盐, 其组成尚不能十分肯定, 有人认为是 $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 22 MoO_3 \cdot nH_2O$ 。溶液的黄色很稳定, 其深浅与磷含量成正比, 可以用比色法定量磷。比色时根据所用比色计的型号和溶液中磷浓度选用波长 400—490nm (紫—蓝) 或相应的滤光片, 磷的浓度较高时选

用较长的波长, 较低时选用较短的波长。钒钼黄法要求比色液中酸的浓度(即终浓度)范围很宽, 极限是 $0.04-1.6N$, 最好是 $0.5-1.0N$; 酸度太高时显色不完全或甚至不显色, 太低时则可能生成沉淀物或其他物质的颜色。钒酸盐的终浓度范围是 $8.0 \times 10^{-6}-2.2 \times 10^{-3}M$, 通常用后一浓度。钼酸盐的终浓度范围是 $1.6 \times 10^{-3}-5.7 \times 10^{-2}M$ 。温度差别不大时(室温的正常变化范围内)对黄色强度无影响。黄色发生很快, 在最初15分钟内会降低约1.3%, 以后至少在2小时内很恒定, 在24小时内也无显著变化。

本法的优点很多, 操作手续十分简便快速; 准确度和重复性较高, 相对误差约为1—3%; 灵敏度低, 适测的范围广, 约为1—20ppm P; 黄色很稳定, 室温的变化也无影响; 酸的总浓度要求不严格, 容易控制, 在 HNO_3 、 HCl 、 $HClO_4$ 和 H_2SO_4 等介质中都可适用, 干扰离子少。特别是 Fe^{3+} 的允许存在量远高于钼蓝法, 因此在植物和肥料的磷测定时可广泛应用。

12-4.3.1.2 主要仪器 消煮试管; 比色计。

12-4.3.1.3 试剂

1. 浓 H_2SO_4 (二级) 比重1.84。

2. 30% H_2O_2 (二级)。

3. 钒钼酸试剂: 12.5g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 溶于200ml水中。另将0.625g NH_4VO_3 (偏钒酸铵) 溶于150ml沸水, 冷却后, 加入125ml浓 HNO_3 , 再冷却至室温。将钼酸铵溶液缓慢地注入钒酸铵溶液中, 随时搅拌, 用水稀释至500ml。

4. 6N NaOH: 24g NaOH溶于水, 稀释至100ml。

5. 2,6-二硝基酚指示剂: 0.25g 2,6-二硝基酚溶于100ml水中(饱和)。2,6-二硝基酚的变色范围是pH2.4(无色)—4.0(黄色)。变色点是pH3.1。

6. 50ppm P标准溶液: 准确称取105℃烘干的 KH_2PO_4 0.2195g, 溶于水, 转入1L容量瓶, 加水至约400ml, 加浓 H_2SO_4 5ml, 用水定容。此为50ppm P标准溶液(即0.05 mg P/ml), 可长期保存使用。

12-4.3.1.4 操作步骤 吸取12-4.2.2.4消煮好的待测液20—25ml(含P0.25—1.0 mg)置于50ml容量瓶中, 加2滴2,6-二硝基酚指示剂, 用6N NaOH中和至刚呈黄色, 加入10.00ml钒钼酸铵试剂, 用水定容, 摇匀。放置15分钟后用波长450nm和1cm光径的比色杯, 在分光光度计上比色测定, 以空白溶液调节吸收值为0。

标准曲线的绘制: 分别吸取50ppm P标准液0、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、15.0ml于50ml容量瓶中, 按上述步骤显色, 即得0、1.0、2.5、5.0、7.5、10.0、15ppm P的标准色阶。测定吸收值后绘制曲线。

12-4.3.1.5 结果计算

$$\text{全P}\% = \frac{\text{显色液P ppm} \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W \times 10^6} \times 100$$

式中: 显色液P ppm——从标准曲线查得的P ppm数,

显色液体积——50ml,

分取倍数——消煮溶液定容体积/吸取消煮溶液体积,

10^6 ——将ppm换算成g,

W ——烘干样品重(g)。

12-4.3.2 $H_2SO_4-H_2O_2$ 消煮——钼锑抗比色法

12-4.3.2.1 方法原理 植物样品经 $H_2SO_4-H_2O_2$ 分解(同12-4.2.1.1)。

待测液中磷用钼锑抗试剂显色,进行比色测定溶液磷的浓度(原理见5-2.1.2)。

12-4.3.2.2 主要仪器 同12-4.3.1.2。

12-4.3.2.3 试剂

1. 浓 H_2SO_4 (二级)比重1.84。

2. 30% H_2O_2 (二级)。

3. 50ppm P标准溶液同12-4.3.1.3。

其他试剂同5-2.2.3。

12-4.3.2.4 操作步骤 吸取12-4.2.2.4步骤中消煮好的待测液2—5ml(含P 5—25 μ g)置于50ml容量瓶中,按照5-2.2.4中(2)调节溶液酸度和显色操作步骤进行比色测定。

标准曲线绘制同5-2.2.4中(3)。

12-4.3.2.5 结果计算 参照12-4.3.1.5。

12-4.3.2.6 注释 参照5-2.2.6。

12-4.4 植物全钾的测定($H_2SO_4-H_2O_2$ 消煮——火焰光度计法)

12-4.4.1 方法原理 植物体内的钾素几乎全部以离子状态存在于植物组织中,所以植物中全钾除了可用上述干灰法或湿灰法($H_2SO_4-H_2O_2$ 法)以外,如果单独测定钾,还可用1N NH_4OAC 浸提法,或1N HCl 浸提,测定结果与湿灰化法相同,简便、快速、可以免除繁琐的样品灰化手续,1N HCl 浸提法同时可测定Ca、Mg、Cu、Zn等元素。

待测液中钾可直接用火焰光度计测定,方法快速方便结果准确。

由于植物样品中铁、铝等的干扰比土壤分析中的较小,所以用于灰化法或湿灰化法制得待测液,也可以用火焰光度计法快速测定全钾,但用本节 $H_2SO_4-H_2O_2$ 消煮液时必须强调注意溶液的酸度、干扰离子等。关于火焰光度计法的原理、误差和干扰、仪器构造、试剂配制和具体使用方法详见土壤中钾的测定和19-1节。

12-4.4.2 主要仪器 火焰光度计,其他同12-4.2.1.2。

12-4.4.3 试剂

1. 浓 H_2SO_4 (二级),比重1.84。

2. 30% H_2O_2 (二级)。

3. K标准溶液:同8-4.3.3.2。

12-4.4.4 操作步骤 吸取12-4.2.2.4消煮好待测液5ml(注1、2)放入25ml容量瓶

中,用水定容(此溶液中 K^+ 的浓度在10—50ppm为宜)。用火焰光度计测定K。

标准曲线的绘制:见8-4.3.4,但必须加入与待测液中等量的其他离子成分(即加空白消煮液5ml)。

12-4.4.5 结果计算

$$\text{全K}\% = \frac{\text{ppmK} \times \text{消化液定容体积} \times \text{分取倍数}}{W \times 10^6} \times 100$$

式中:ppm K——从标准曲线查得K ppm数;消化液定容体积——100ml;

分取倍数——25/5;

W——烘干样品重(g);

10^6 ——将ppm换算成克的除数。

12-4.4.6 注释

(注1) 溶液中的酸浓度对测定结果有影响(酸的存在尤其将大大降低钠光的强度)。酸浓度在0.2N时对钾、钠的测定几乎无影响,一般不得超过0.25N。

(注2) 标准液和待测液的组成要几乎相等,溶液组成(包括酸碱和阳、阴离子的浓度)的改变,对测定结果都有影响,因此要力求标准溶液的组成与待测液一致,这显然是很麻烦的工作。阴、阳离子的干扰(详见8-4.3.1,19-1.3.3,19-1.3.4)。

12-4.5 植物全钙镁的测定

植物全量钙、镁测定的样品分解,可用干灰法和湿灰法。湿灰化法,如果采用 HNO_3 — $HClO_4$ — H_2SO_4 三酸硝煮法,并且同时测定磷、钾时,要注意钾和钙转化为难溶的 $CaSO_4$,而且 SO_4^{2-} 浓度太高时,对EDTA络合滴定或原子吸收分光光度法测定钙都会带来影响,因此,钙镁的测定,以采用干灰法好。也可以采用1N HCl浸提法测定钙镁和微量元素,方法见本书12-6。

溶液中钙镁的测定,目前都用EDTA络合滴定法或原子吸收分光光度法。

植物样品中含磷量比较高,特别是种子中含磷很高而钙镁较少,因此在测定全钙镁时,必须考虑解决磷的干扰问题。而用原子吸收分光光度法测定钙镁是一个快速而准确的方法,但仪器比较昂贵,还不普及。

12-4.5.1 EDTA络合滴定法

12-4.5.1.1 方法原理 植物样品经干灰化后,用稀HCl煮沸,溶解灰分中的钙和镁。待测液中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 用EDTA直接滴定法,方法原理参见8-4.1.1。对含磷较高的植物样品(如种子)则须采用EDTA反滴定法,以免在碱性溶液中生成磷酸钙而造成的误差。

12-4.5.1.2 主要仪器 高温电炉,瓷坩埚(30ml);半微量滴定管。

12-4.5.1.3 试剂 除需用1:1氨水,4N NaOH,2% $ZrOCl_2$ 水溶液,1:1三乙醇胺水溶液和0.1%溴甲酚绿指示剂以外,还须配制下列试剂。

1. K-B指示剂:先取50g K_2SO_4 (无水)研细,再分别取0.5g酸性铬黑K〔2-(2-羟基-5-磺酸钠-偶氮苯)-1,8二羟基-3,6萘二磺酸钠盐〕和1g萘酚绿B研细,将三者混

合均匀，贮于棕色瓶或塑料瓶中，不用时放在干燥器中保存。

2. 0.01M EDTA 标准溶液：同7-3.2.2.2。

3. 0.01M Ca标准溶液：同7-3.2.2.2。

12-4.5.1.4 操作步骤 准确称取烘干、磨细、混匀的植物样品 2.***g，放在瓷蒸发皿中，按12-3.2的操作方法灰化。冷却后用少量水湿润灰分，然后滴加 1.2N HCl，慎防灰分飞溅损失。作用缓和后添加 1.2N HCl 至共约 20ml，加热至沸，溶解残渣。趁热用无灰滤纸过滤，滤液盛于 100ml 容量瓶中，用热水洗涤蒸发皿和残渣，冷却后用水定容，即得 HCl 浓度约为 0.24N 的待测液。

1. 直接滴定法：（适用于一般茎叶样品）Ca 的测定即吸取上述待测液 10ml（取用量视 Ca、Mg 含量而定，含 Ca 1—5mg），放入 150ml 三角瓶中，用水稀释至约 50ml，加入 1:1 三乙醇胺 2ml，摇匀，再加 4N NaOH 2ml，摇匀放置 2 分钟待 $Mg(OH)_2$ 沉淀后立即加入 K—B 指示剂 0.1—0.2g，用 0.01M EDTA 标准溶液滴定至紫红色突变为蓝绿色。记录所用 EDTA 的毫升数为 V_1 ，其克分子浓度为 M 。

另吸取 10ml 待测液 Ca + Mg 总量的测定稀释至约 50ml，加 1:1 三乙醇胺 2ml，摇匀，再加氨缓冲溶液 5ml，摇匀，加 K—B 指示剂 0.1—0.2g，摇匀后用 0.01M EDTA 标准溶液滴定。记录所用毫升数。

结果计算

$$\text{全Ca}\% = \frac{MV_1 \times 0.04008 \times \text{分取倍数}}{\text{样品称重 (g)}} \times 100$$

$$\text{全Mg}\% = \frac{M(V_2 - V_1) \times 0.02431 \times \text{分取倍数}}{\text{样品称重 (g)}} \times 100$$

式中：M——EDTA 溶液克分子浓度；

V_1 ——EDTA 溶液滴定 Ca 时消耗的体积 (ml)；

V_2 ——EDTA 溶液滴定 Ca + Mg 时消耗的体积 (ml)；

分取倍数——本操作步骤中是 100/10 = 10。

2. 反滴定法（适用于一般种子样品）：Ca 的测定即吸取待测液 10.00ml（含 Ca 1—5mg）于 150ml 三角瓶中，用水稀释至约 50ml，加入 1:5 三乙醇胺 5ml，摇匀，放置 2—3 分钟，然后加入 2N NaOH 4ml（调至 pH 11.5），摇匀，放置 1—2 分钟，立即加入 K—B 指示剂约 0.1g，摇匀后加入过量的 0.01M EDTA 标准溶液 10ml，此时溶液应呈蓝绿色，然后用 0.01M Ca 标准溶液反滴定过剩的 EDTA，终点为由蓝绿色突变为紫红色。记录所用 Ca 标准溶液的毫升数为 V_1 ，其克分子浓度为 M 。

同时做 Ca 的空白标定：吸取 10ml 空白溶液（即 0.24N HCl），同上稀释，加三乙醇胺、NaOH、指示剂和 10ml EDTA 溶液，用 0.01M Ca 标准溶液滴定。记录所用 Ca 标准溶液的毫升数为 V_0 。

Ca + Mg 总量的测定：吸取待测液 10.00ml 于 150ml 三角瓶中，用水稀释至约 50ml，

加入1:5三乙醇胺溶液5ml,摇匀后放置2—3分钟;加入氨缓冲溶液5ml(调至pH10),摇匀,加K—B指示剂0.1g,摇匀后加入过量的0.01M EDTA标准溶液10ml,此时溶液应呈蓝绿色,然后用0.01M Ca标准溶液反滴定过剩的EDTA,至由蓝绿色突变为紫红色为终点。记录所用Ca标准溶液的毫升数为 V_2 。

同时做Ca+Mg的空白标定:吸取10ml空白溶液(即0.24N HCl),同上稀释,加三乙醇胺、氨缓冲溶液,指示剂和10ml EDTA溶液,用Ca标准溶液滴定。记录所用Ca标准溶液的毫升数为 V_0' 。

结果计算

$$\text{全Ca}\% = \frac{M (V_0' - V_1) \times 0.04008 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

$$\text{全Mg}\% = \frac{M [(V_0' - V_2) - (V_0 - V_1)] \times 0.02431 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中: M ——EDTA溶液克分子浓度;

V_0 、 V_0' 、 V_1 、 V_2 见步骤中说明;

W ——烘干样品重(g);

分取倍数——为100/10=10;

0.02431——Mg的毫克分子量(g);

0.04008——Ca的毫克分子量(g)。

12-4.5.2 原子吸收分光光度法

12-4.5.2.1 方法原理 钙镁是经常用原子吸收光谱法测定的元素。在空气/乙炔火焰中测定Ca、Mg时所用的谱线波长,灵敏度和工作范围如表12—3。

表 12—3 原子吸收分光光度法测定 Ca、Mg 时采用的工作参数

元 素	火 焰 特 性	波 长 (nm)	灵敏度($\mu\text{g/ml}\%$)	工作范围($\mu\text{g/ml}$)
Ca	空气/乙炔还原性	422.7	0.1	0.2—20
		239.9	10	噪音比不太好, 不适用于高精分析
Mg	空气/乙炔氧化性	285.2	0.01	0.01—1.0
		202.5	0.5	—

其他测试条件如空心阴极灯电流、空气、乙炔的流量和流量比、燃烧器高度、狭缝宽度等须根据仪器型号通过实验来选定。待测液中干扰离子的影响,必须设法消除,否则会降低灵敏度或造成严重误差。在空气/乙炔火焰中测定Ca,它是受多种化学干扰元素的典型。其中主要的干扰物质为硅酸盐、钼酸盐、磷酸盐和硫酸盐,它们都会降低钙的灵敏度。在样品溶液和标准溶液中加入5%的La(镧)或Sr(锶)(最终浓度为1000 $\mu\text{g/ml}$),就能控

制高达 $500\mu\text{g/ml}$ 硅和 $1000\mu\text{g/ml}$ 铝或磷酸盐的影响。溶解时用酸量不同也有影响，所以要求标准和样品溶液中酸的浓度应保持一致，镁一般受其他元素的干扰，仅有硅和铝降低镁的吸收。加入 0.1—1.0% La，一般就可以消除这些干扰。

12-4.5.2.2 主要仪器 原子吸收光谱仪；其他同12-4.5.1.2。

12-4.5.2.3 试剂

1. 100ppm Ca标准溶液。

2. 10ppm Mg标准溶液。

3. 5% La 溶液。

以上试剂同7-3.2.1.2中1, 2, 4。

12-4.5.2.4 操作步骤 吸12-4.5.1.4的待测液 2—10ml (含Ca 0.1—0.5mg, Mg 0.01—0.05mg) 于 50ml 容量瓶中，加入 5% La 溶液 1ml，用水定容后即用原子吸收分光光度计测定Ca和Mg，仪器测定条件见方法原理和仪器说明书。

标准曲线的绘制：吸取 100ppm Ca标准液 0、1、2、3、4、5ml 和 10ppm Mg标液 0、1、2、3、4、5ml，将上述相同体积的 Ca 和Mg标准液置于同一个 50ml 容量瓶中，配制成Ca—Mg混合标准系列溶液，加 0.3N HCl 溶液，使最后酸度与待测液相同，再加 5% La 溶液 1ml，用水定容，即得 0、2、4、6、8、10ppm Ca 和 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 ppm 标准系列，在测定试样的同时，测定标准系列溶液的吸收值，以浓度为横座标，吸收值为纵座标，在方格坐标纸上绘制 Ca 和Mg的标准曲线（每测一批待测液均需同时测定标准系列）。

12-4.5.2.5 结果计算

$$\text{Ca或Mg \%} = \frac{\text{ppm} \times V \times \text{分取倍数}}{W \times 10^6} \times 100$$

式中：ppm——标准曲线上查得的Ca或Mg的浓度 (ppm)；

V ——测定时定容体积 (ml)；

分取倍数——待测液体积/吸取待测液体积；

W ——烘干样品重 (g)；

10^6 ——将ppm换算成克的除数。

12-5 植物微量元素分析

12-5.1 概 述

硼、锰、锌、铜、铁和钼是植物生长必要的微量元素，它们与常量元素不同，其含量很低，且在植物体内变动较大，因此，微量元素有两方面的问题，一是不足的问题，当土壤供应不足时，植物常常发生缺素症，影响植物的生长发育，从而影响农作物的产量和品质；当土壤供应过多时，植物吸收过多而影响植物生长，甚至中毒现象，不仅影响作物的

产量和品质,进一步影响人和动物的健康。有些元素如钼、硒等植物吸收过多虽不影响植物的生长,却通过食物链进入动物体,常常引起动物中毒,因此,微量元素的研究,植物分析是不可缺少的。植物微量元素的营养诊断,一般包括外形诊断、土壤测试、植物分析和田间试验,特别是土壤测试和植物分析可以相互验证,互为补充,使诊断更为可靠。

植物微量元素分析应该包括植物样品的采集制备、实验室分析和评价分析结果。植物样品的采集和制备与实验室分析是同等重要的,采样前必须确定采集某一生育时期特定的植物部位,才能有效地反映植物某营养物质的供应状况,它的重要性是不言而喻的。在文献中可以找到许多关于植物生长周期的特定时期采集特定的植株部位的资料,可参考本书末附表15。

植物微量元素的分析方法,一般包括样品的化学处理和元素的定量测定两个方面。样品的化学处理,通常采用湿灰法或干灰法,关于湿灰法和干灰法之间的争论,尚待进一步解决,但据许多资料逐渐得到证明,即试验比较时所得到的那些差异,主要是由于湿灰法或干灰法后面的分析方法引起的,当然两法之间由于各自的缺点,也会引起某种程度的差异,例如湿灰法,由于试剂用量过多,常常因扣除空白值引入难以避免的误差,干灰法,由于挥发损失,或形成硅酸盐难以再溶解等缺点所引起的负误差。

Piper (1942) [1] 和Ulrich (1959) [2] 相当详细地介绍了湿灰法和干灰法步骤。湿灰法可用不同 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HClO_4 配比的几种步骤来完成。各种干灰化步骤的差异,在于灰化温度和时间长短,该法已在灰分测定一节作过详细介绍。

各个元素的分析方法,早在1942年Piper详细叙述过许多经典的比色方法,近代原子吸收光谱法广泛应用于植物组织灰分的分析,本章根据我国目前国内实验室的条件,主要介绍比色法和原子吸收分光光度法。

12-5.2 植物硼的测定

12-5.2.1 姜黄素法

12-5.2.1.1 方法原理 植物样品用干灰法灰化,稀 HCl 溶解灰分,溶液中硼以姜黄素比色(原理同11-1.2.2.1测定硼),对于一般植物组织中会有丰富的盐基可防止硼在灰化过程中硼的挥发损失,而种子,尤其是油料作物的种子,应加少量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液湿润样品以后灰化。

12-5.2.1.2 主要仪器 高温电炉;石英坩埚;分光光度计。

12-5.2.1.3 试剂

1. 0.1N HCl 溶液(一级)。

2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液(二级)。

3. 姜黄素—草酸溶液:同11-1.2.2.2。

4. B标准系列溶液:同11-1.2.2.2。

12-5.2.1.4 操作步骤 称取通过0.5mm筛孔的烘干植物样品0.5~1.0g置

于石英坩埚中〔种子样品应加少许 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和溶液以防止B的损失〕,在电炉上加热炭化,再移入高温电炉中 500°C 灼烧2—3小时〔注〕〔详细步骤见12-3.2〕灰化后冷却,准确加入10—20ml 0.1N HCl溶液灰分。静止澄清后,吸取1.00ml溶液(含B量不超过 $1\mu\text{g}$)按11-1.2.2.4操作步骤测定B。

标准曲线的绘制:同11-1.2.2.4。

12-5.2.1.5 结果计算

$$B(\text{ppm}) = \frac{\text{显色液Bppm} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中:显色液B(ppm)——从标准曲线查得B的ppm数;

分取倍数——10/1或20/1(不包括乙醇稀释倍数);

W——烘干样品重。

12-5.2.1.6 注释

〔注〕植物样品在灰化过程中,必须十分注意防止硼的污染和挥发损失,灰化用的高温电炉壁必须保持十分清洁,坩埚要加盖,灰化温度不宜超过 500°C ,灰化时间不宜过长。

其他参阅 11-1.2.2.6。

12-5.2.2 甲亚胺(Azomethine-H)比色法

12-5.2.2.1 方法原理 植物样品用干灰法灰化,稀HCl溶解灰分,溶液中Fe、Al、Ca、Mg、Si等加饱和 BaCO_3 分离除去后,滤液中硼用甲亚胺比色法测定(原理参照11-1.2.1.1)。

12-5.2.2.2 主要仪器 同11-1.2.1.2。

12-5.2.2.3 试剂 同11-1.2.1.3。

12-5.2.2.4 操作步骤 称取通过0.5mm筛孔的烘干植物样品1.***—5.***g置于石英坩埚中,在电炉上加热炭化,再移入高温电炉中 500°C 灼烧2小时;灰化后,用1:1HCl 5ml溶解灰分,加水至约20ml,小心加饱和 BaCO_3 溶液至沉淀产生,再多加1—2滴移入50ml容量瓶中,加水至刻度,摇匀,用干滤纸过滤,收集在干塑料容器内。

吸取上述滤液10.00ml,置于50ml塑料管或塑料瓶中,以下步骤同11-1.2.1.3。

标准曲线的绘制:同11-1.2.1.3。

12-5.2.2.5 结果计算 同11-1.2.1.4。

各种植物硼的含量因种类而异,其范围较宽,一般是20—100ppm之间,十字花科、豆科以及耐盐植物含硼较多,谷类作物较少。如豆科作物约为20—50ppm,根用甜菜达20—100ppm,禾谷类作物仅2—10ppm,双子叶植物含硼量高于单子叶植物。缺硼植物中含硼量也因作物种类、部位变异很大,因硼在植物体内是不易移动的,所以采样时应特别注意系统采集各部位试样进行分析。据Brandenburg材料指出:

甜菜的硼诊断 <18mg/kg 极度缺硼

18—30mg/kg 供应中等

>30mg/kg 供应充足

据浙江农业大学对甘蓝型油菜的上部叶片为诊断部位,指出油菜叶片含硼量和缺硼症状之间有明显的相关性,初步认为10ppm可作为判断油菜是否缺硼的临界浓度。

甘蓝型油菜的硼诊断:	<5ppm	严重缺硼
	5—8ppm	明显缺硼
	>10ppm	不缺硼

12-5.3 植物锰的测定

12-5.3.1 KMnO₄比色法

12-5.3.1.1 方法原理 植物样品经干法灰化后,用稀HNO₃溶解灰分,溶液中的Mn用高碘酸钾(KIO₄)氧化,使Mn²⁺成为MnO₄⁻后进行比色测定(原理参照11-3.2.1.1)。

12-5.3.1.2 主要仪器 高温电炉,石英坩埚(或瓷坩埚);分光光度计。

12-5.3.1.3 试剂

1. 1:1HNO₃ (二级)。
2. 85% H₃PO₄ (二级)。
3. KIO₄ (二级)。
4. 10ppm Mn标准溶液。

以上试剂参照11-3.2.1.3.1。

12-5.3.1.4 操作步骤 样品灰化参照12-5.2.2.4,灰分溶解改用1:1HNO₃ 5ml,溶解后,移入50ml容量瓶中,加水至刻度,摇匀,用干滤纸过滤,收集于干塑料瓶中。

吸取滤液10—25ml置于100ml烧杯中(如取滤液不足25ml,可加水至约25ml),加浓HNO₃ 2ml、85% H₃PO₄ 2ml和KIO₄ 0.3g,盖上表面皿,在电热板上加热煮沸至紫色出现,再加少量水稀释至约40ml,继续加热煮沸15—30分钟,使显色完全,冷却,移入50ml容量瓶中定容。在分光光度计上于540nm波长处测定吸收值。

标准曲线的绘制:吸取10ppm Mn标准溶液0、5、10、15、20、25、30ml放入一系列100ml烧杯中,按上述步骤加水,浓HNO₃ 2ml,85% H₃PO₄ 2ml和KIO₄ 0.3g,显色。即得0、1、2、3、4、5、6ppm Mn标准系列溶液,在分光光度计上测读吸收值,绘制标准曲线。

12-5.3.1.5 结果计算

$$\text{植物全Mn (ppm)} = \frac{C \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: C——从标准曲线上查得Mn的ppm数;

显色液体积——50ml;

分取倍数——待测定液体积ml数/吸取待测液体积ml数;

W——烘干样品重(g)。

12-5.3.1.6 注释 参照11-3.2.1.6。

12-5.3.2 原子吸收分光光度法

12-5.3.2.1 方法原理 植物样品经干灰法处理后，用稀HCl或HNO₃溶解灰分，溶液中的Mn用原子吸收分光光度法测定，原理见11-3.3.2.1。

12-5.3.2.2 主要仪器 原子吸收分光光度计，其他同12-5.3.1.2。

12-5.3.2.3 试剂 同12-5.3.1.3。

12-5.3.2.4 操作步骤 植物样品用于法灰化(同12-5.3.1.4)。待测液中锰可直接用原子吸收分光光度计在279.5nm波长处测定其吸收值，测定的仪器操作参数见11-3.2.2.1及仪器说明书。

标准曲线的绘制：吸取10ppm标准液 0、2.50、5.00、10.00、15.00、20.00、25.00ml 分别置于50ml容量瓶中，加与待测液相同量的HNO₃，用水稀释至刻度，摇匀，即得0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ppm Mn系列标准溶液，在样品测定的同时，在完全相同的条件下，测定其吸收值，作标准曲线。

12-5.3.2.5 结果计算

$$\text{植物全Mn(ppm)} = \frac{\text{待测液Mn(ppm)} \times \text{待测液体积}}{W}$$

式中：待测液Mn(ppm)——从标准曲线查得Mn的ppm数；

待测液体积——50ml；

W——烘干样品重(g)。

一般植物含锰量约为10—150ppm，酸性土上的植物含锰量约200—500ppm，有的可高达2400ppm而盐渍土和钙质土上的植物含锰量都不超过100ppm。

作物中燕麦对锰的需要最为敏感，燕麦缺锰即发生灰斑病。燕麦、小麦、大豆植株中含锰量可分级如下：

作物	缺锰	中等缺锰	不缺锰
燕麦	15—20ppm	20—30ppm	30—40ppm
小麦	15—20ppm	20—30ppm	30—40ppm
大豆	<20ppm	20—40ppm	>40ppm

各种作物含锰临界值不同，燕麦、小麦为15ppm，大豆为20ppm，大麦为15ppm，亚麻、胡萝卜、苜蓿为15ppm，甜菜为10ppm，豌豆为8ppm。

植物在不同发育时期以及不同部位的含锰量都有很大差异，因此确定植物含锰量的临界值时，首先应该从不同发育时期进行研究，其次还应该以植物同一器官含锰量作为指数，才能进行比较。Finek提出，以植物叶片的干物质含锰量作为指标最好。

12-5.4 植物中铜、锌的测定——原子吸收分光光度计法

12-5.4.1 方法原理 植物样品用于法灰化后(注)，经稀HCl溶解，滤液中的Cu、

Zn, 可直接用原子吸收分光光度法测定之。

12-5.4.2 主要仪器 高温电炉; 石英坩埚; 原子吸收分光光度计等。

12-5.4.3 试剂

1. 1:1HCl (一级)。
2. 100ppmCu标准溶液。
3. 100ppm Zn标准溶液: 同11-2.2.1.3。

12-5.4.4 操作步骤 植物样品用干法灰化, 用 1:1HCl溶解灰分, 定容在 100ml 容量瓶中 (如Cu含量低可定容在 25—50ml 容量瓶中) 滤液可直接用原子吸收分光光度计测定。铜和锌测定时的操作条件见11-2.2.1.4表11-3。

Cu、Zn 标准曲线的绘制: Cu、Zn 标准系列溶液, 参照11-2.2.1.3中 6、8, 系列溶液中含有HCl浓度使与待测液相同。在测定样品溶液的同时测定标准系列溶液。然后作标准曲线。

12-5.4.5 结果计算

$$\text{植物全Cu (或Zn) ppm} = \frac{\text{待测液中Cu (或Zn) ppm} \times \text{待测液体积}}{W}$$

式中: 待测液Cu (或Zn) ppm——从标准曲线查得Cu或Zn的ppm数,

待测液体积——待测液总体积 (ml),

W——烘干样品重 (g)。

12-5.4.6 注释

(注) 也有人提出用6NHCl浸提等方法 (见附注)。

植物中锌含量很低, 在5—80ppm之间, 常见的作物含锌量如大麦为18ppm, 小麦为16ppm, 稻为2.5ppm, 马铃薯为4ppm, 胡萝卜为1.1—4.9ppm等。

缺锌植物的含锌量变化很大, 如缺锌的油桐树叶中含锌少于10ppm, 轻度缺锌的油桐树叶含锌26ppm, 缺锌苹果叶中含锌 3—10ppm, 健叶为 6—40ppm, 柑桔叶含锌在 15—200ppm 之间。少于15ppm, 即可能发生缺锌现象, 而少于24ppm 可能对锌肥有良好反应。目前国内还缺少足够的数据来确定植物的缺锌临界值。只有从正常与缺锌植株含锌量的对比中进行诊断。一般作物含锌少于 15ppm 时, 可能对锌肥有良好反应。

一般植株叶片的正常含铜量约在5—30ppm, 低于5ppm则显不足。高于30ppm 则过量或可能出现中毒。但不同作物, 其临界浓度并不完全相同。如柑桔叶片含铜量少于4ppm 时, 可能出现缺乏症状, 少于6ppm时, 可能对铜肥有良好反应。梨、苹果叶片含铜的临界浓度为5ppm, 桃为7ppm。苜蓿全株含铜的临界浓度为10ppm, 大豆上部新成熟叶为10ppm, 棉花上部新成熟叶为8ppm, 玉米开始吐絮时的耳叶为5ppm, 大小麦叶片为6ppm, 水稻稻草的含铜量临界浓度为6ppm等等, 可供参考。

附注 1NHCl浸提法

称取1. × × ×g烘干并通过0.5mm筛孔的样品, 放入50ml塑料试管或塑料广口瓶中, 加 25ml1N

HCl溶液,用盖盖紧管口(或瓶口),激烈摇动,使样品完全浸泡在溶液中,放置24小时^①,悬液用定量滤纸过滤,滤液收集在另一个干的塑料瓶中,备用,做试样的同时,做空白试验。

12-5.5 植物中钼的测定

12-5.5.1 硫氰酸铵比色法

12-5.5.1.1 方法原理 植物样品经干灰法灰化,用HCl溶解灰分,溶液中的六价Mo(VI),被还原剂氯化亚锡还原成五价钼(V)与CNS⁻反应,形成Mo(CNS)₅,呈琥珀色的络合物,再用有机溶剂萃取,在有机相中比色测定钼(详见11-4.2.1.1)。

12-5.5.1.2 主要仪器 同11-4.2.1.2。

12-5.5.1.3 试剂 同11-4.2.1.3。

12-5.5.1.4 操作步骤 称取通过0.5mm筛孔的烘干植物样品5.***—10.***g置于石英坩埚中,按12-3.2操作步骤进行灰化。残渣加6N HCl(一级)30ml,加热煮沸,促使其溶解。用定量滤纸过滤,滤液收集在100ml容量瓶中,用热水洗涤滤纸及残渣,洗至近刻度,用水定容。

吸取待测液50ml,置于125ml分液漏斗中,按11-4.2.1.4的操作步骤显色,萃取和比色测定。

标准曲线的绘制:同11-4.2.1.4。

12-5.5.1.5 结果计算

$$\text{植物全Mo(ppm)} = \frac{C \times \text{显色液体积} \times \text{分取倍数}}{W}$$

式中: C——从标准曲线查得显色液Mo的ppm数,

显色液体积——10ml,

分取倍数——100/50。

12-5.5.1.6 注释 参阅11-4.2.1.6。

12-5.5.2 极谱法

12-5.5.2.1 方法原理 植物样品用干灰法制备得到的待测液,蒸干后,无需分离,可直接加支持电解质苯羟乙酸—氯酸盐—硫酸溶液进行极谱法测定钼(详见11-4.2.2.1)。

12-5.5.2.2 主要仪器 同11-4.2.2.2。

12-5.5.2.3 试剂 同11-4.2.2.3。

12-5.5.2.4 操作步骤 称取烘干磨细(0.5mm)植物样品1.***g于石英坩埚中,在电炉上缓缓加热碳化完成后,移入高温电炉中于500℃灰化,取出冷却,加2.5ml 2N H₂SO₄和2.5ml 0.4M苯羟乙酸溶液溶解灰分,待完全溶解后,加入5.0ml 50% NaClO₃溶液,混匀后移入电解杯中,在极谱仪上-0.1V开始记录钼的极谱波,测量波高。从

^① 也有用1g样品用,50ml 1N HCl,置于振荡机上振荡1.5小时,过滤。

以上滤液可供植物中K、Na、Ca、Mg、Cu、Zn、Mn等元素的分析。待测液中酸的浓度和待测元素浓度偏高,可适当稀释后,用原子吸收分光光度测定。

标准曲线上查出其含量 (μg) 再换算成植物的钼含量。

标准曲线的绘制：分别吸取 0、0.02、0.04、0.08、0.16、0.24 μg Mo 于 50ml 烧杯中，加 1ml 1:1 HCl 在电炉上低温下蒸干，蒸干后，按同上步骤加入 H_2SO_4 ，苯酚乙酸溶液和 NaClO_3 溶液，进行极谱测定。以 Mo 含量 (μg) 对波高绘制标准曲线。

12-5.5.2.5 结果计算 植物全 Mo (ppm) = 查得 Mo 量 (μg) / 样品重 (g)

植株中钼的含量可作为是否缺钼的一个指标。植物含钼量一般在 0.1—0.5 ppm Mo 之间，当植物成熟叶片中含钼量 < 0.1 ppm，就有可能缺钼。但因植物种类不同，临界值可相差很大，例如三叶草顶部含钼量如高于 0.5 ppm 一般不致缺钼，其他植物叶片含钼量临界浓度大致为：苜蓿 0.28 ppm，甜菜 0.05 ppm，大麦 0.03 ppm，小麦 0.03 ppm，甜玉米 0.09 ppm，棉花 0.5 ppm，烟草 0.13 ppm 等。植株含钼量的致毒量，有的高达几百 ppm 也不一定表现中毒，但超过 15 ppm，则作饲料可使牲畜中毒。

主要参考文献

- 〔1〕 Piper, C. S 1942 Soil and plant analysis. Hassell press, Adelaide, Australia.
- 〔2〕 Johanson C. M and Ulrich 1959 II Analytical methods for use in plant analysis. Calif. Agr. Exp. Bull.

第十三章 农产品中蛋白质的分析

13-1 概 述

农产品包括农作物及果蔬类收获物中的各个部分，如籽粒、果实、茎叶、桔秆等，无论作为食物、饲料或是农产品加工的原料，都要求确知这些产品中各组成成分的含量。这些组成成分有蛋白质、脂肪、淀粉、糖分、水分、酸类以及一些特殊的成分如维生素类、单宁、大量和微量元素等等，它们含量的多少是鉴定其品质好坏的重要标志。当前要求大力开发利用农产品资源，以满足愈来愈高的社会需求，因此，对农产品进行品质分析无疑是十分需要的。

表13—1、表13—2是几种农作物产品六大成分及蔬菜产品成分。

蛋白质是植物的重要组成部分，也是农产品品质中最重要的成分。它的含量依作物种类、部位、生育时期、品种特性等而有变化。

植物各部位器官中蛋白质含量不同，种子籽粒中最多，如豆类可达45—55%，其次是花、叶、茎和根。作物在不同的发育阶段，根部吸收的氮，不断向新生组织输送，在接近成熟时期，茎叶中的氮向贮存器官输送，合成的蛋白质集中于种子中。

植物中蛋白质含量还随土壤养分供应，气候条件以及其它栽培条件不同而有变化。施用钾肥和氮肥对蛋白质的聚积影响很大。在大量钾肥影响下，小麦和豆类蛋白质可增高5—6%。

表 13—1 几种作物产品成分含量

作物名称	水分 (%)	粗蛋白质 (%)	粗脂肪 (%)	粗纤维 (%)	淀粉 (%)	粗灰分 (%)
水稻 (籽粒)	7.8	7.6	1.4	0.2	79.3	1.7
小麦 (籽粒)	8.4	11.7	2.7	6.0	67.5	3.7
玉米 (籽粒)	13.5	8.8	4.5	2.1	69.6	1.5
高粱 (籽粒)	11.3	7.4	4.2	5.0	70.3	1.8
谷子 (籽粒)	10.6	9.8	2.7	6.7	65.6	4.6
大麦 (籽粒)	—	13.4	2.5	5.7	54.0	3.0
大豆 (籽粒)	7.15—7.65	41.72—42.38	19.97—22.57		30.49—33.43	4.60—4.87
花生 (籽粒)	6.5—7.5	36.0—27.8	47.0—47.4	1.2—1.6	6.4—14.7	1.8—2.1
甘薯 (薯块)	68.8	1.8	0.6	1.3	28.4	1.1
甘薯 (薯干)	8.7	3.9	0.6	2.5	71.1	13.2
马铃薯 (薯块)	75.0	2.1	0.1	0.7	21.0	1.1

摘自辽宁省《科学种田手册》1970年。

表 13-2 几种蔬菜产品成分含量(湿基%)

名 称	水 分 (%)	粗 蛋 白 质 (%)	粗 脂 肪 (%)	粗 纤 维 (%)	糖 分 (%)	粗 灰 分 (%)
白 菜	—	1.4—3.9	—	0.7—1.1	1.0—2.3	0.9—1.2
甘 蓝	—	0.6—2.7	—	0.4—1.3	2.0—5.7	0.6—0.7
萝 卜	—	1.6—2.5	0.11	0.8—1.7	1.5—6.4	0.8—1.1
黄 瓜	94.8—98.2	1.10	0.27	0.78	2.54	0.58
香 茄	—	1.13	—	0.24	3.48	—
胡 萝 卜	79.2—91.1	0.53—2.23	0.1—0.71	0.54—3.47	3.36—12.08	0.60—1.74
芹 菜	—	1.3—2.5	—	—	1.8—4.3	0.8—1.2
菠 菜	—	2.4	0.2—0.5	0.5—1.0	1.7—4.0	1—3
冬 菜	—	0.6—2.0	0.1—0.7	0.5—2.4	5—10.2	0.4—2.1
花 椰 菜	—	1.5—3.7	—	0.9—1.6	1.2—4.4	0.7—0.8
莴 苣	—	0.84—1.88	0.21—0.35	0.51—0.58	0.73—3.86	0.75—1.29
洋 葱	—	1.0—2.2	—	0.5—0.8	2.5—14.3	0.3—2.7

摘自A. H. 耶尔马可夫著《蔬菜生物化学》。

测定植物各部分中蛋白质含量,对其品质鉴定、选育品种、改善作物生育条件和调节作物体内新陈代谢过程,以提高蛋白质含量等有重要意义。也对产品加工方式及其产品质量有影响。

目前植物性蛋白质仍是人类特别是发展中国家人民的主要蛋白质来源,因此植物籽粒中蛋白质含量就成为衡量其品质和营养价值的最重要指标。近年来培育高蛋白质、高赖氨酸

表 13-3 各种农产品中蛋白质的含量范围(干重%)

作 物	蛋白质(干重%)	作 物	蛋白质(鲜重%)
菜 豆	15.0—30.5	马 铃 薯	0.7—2.7
洋 扁 豆	24.6—34.1	冬 油 菜	1.0—1.6
豌豆	22.0—34.0	甜 菜	0.7—1.4
蚕 豆	27.0—35.0	萝 卜	0.6—1.2
大 豆	29.4—50.4	胡 萝 卜	0.6—1.9
亚 麻	2.00—30.8	洋 葱	1.9—2.8
向日葵(种仁)	21.1—30.2	大 蒜	6.7
棉 花(种仁)	28.6—42.0	菠 菜	2.3
花 生(种仁)	19.3—30.0	芹 菜	1.3—3.6
小 麦	14.4—24.1	香 茄	0.3—0.8
黑 麦	8.3—19.4	茄 瓜	0.6—1.2
大 麦	10.6—20.4	辣 椒	0.7—1.1
燕 麦	8.0—17.3	南 瓜	0.4—1.0
稻 米(种仁)	7.8—14.5	黄 瓜	0.5—0.9
玉 米	9.0—13.2	甘 蓝	1.2—2.6
小 米(种仁)	10.2—21.5	花 椰 菜	2.4
高 粱	9.5—15.3	紫 果	0.3—1.9
荞 麦(种仁)	12.8—19.0	核 桃	16.1—28.9
		高 粱 叶	12.4—17.5
		茎	4.0—7.5

摘自A. H. 耶尔马可夫等著《植物生理化学研究法》。

品种已成为育种学家注意课题,因此及时有效地对大批研究材料、育成品系进行蛋白质及氨基酸的筛选测定已为十分迫切的任务。

测定蛋白质的方法较多,可分为间接法和直接测定法二类。间接法是利用蛋白质中含有一定的氮,通过测定其含氮量以推算出蛋白质的含量。最常用的测氮方法是开氏法,因其中尚含有氨基酸、酰胺等非蛋白质态氮,故称为“粗蛋白质”;如将蛋白质沉淀分离以后进行全氮测定,则称为“纯蛋白质”。直接方法是依据蛋白质的物理、化学性质拟定的方法,有染料结合法、双缩脲法、茚三酮法、折射率法及放射性同位素法等。还有近代新技术的中子活化法、荧光光谱法、X射线光谱、近红外反射光谱法等也都用于蛋白质的定量分析。本章重点介绍一般实验室常用的开氏法、染料结合法及双缩脲法。

氨基酸的种类以及测定方法亦很多,本章介绍赖氨酸及色氨酸二种主要的“必须氨基酸”的测定,它们在大多数谷物中含量均较低,常又称为“限制性氨基酸”。赖氨酸用染料结合法,色氨酸用乙醛酸法。另有氨基酸测定仪的简单介绍及茚三酮比色法对氨基酸总量的测定。

13-2 粗蛋白质的测定——开氏法

(国家标准)

13-2.1 原 理

根据一般蛋白质中含约16%氮的原理,将样品在催化剂参与下用浓硫酸消煮,使其中的有机氮——蛋白质氮转化为无机氮——氨态氮后,加碱蒸出氨,用标准酸滴定氨,计算得到氮的含量,再以含氮量乘换算因素6.25,推算为蛋白质含量。经研究测定各种作物籽粒中蛋白质的换算因素稍有差异,如表13-4所示。

表 13-4 几种作物籽粒蛋白质换算因素

作物种类	麦类、豆类	高粱	水稻	大豆	其他谷物
换算因素	5.70	5.83	5.95	6.25	6.25

由于测定中未经蛋白质分离沉淀,其中尚包括有游离氨基酸、酰胺等含氮的非蛋白质化合物,故一般称如此测得的蛋白质为“粗蛋白质”。

13-2.2 主要仪器

半微量开氏蒸馏器。

13-2.3 试 剂

(1) 浓 H_2SO_4 (二级), 比重1.84,

(2) 0.02N H_2SO_4 标准溶液。

(3) 40% NaOH (二级) (即 10N NaOH)。

(4) 2% H_3BO_3 (二级)。

(5) 混合指示剂：甲基红(二级) 0.1g与深甲酚绿(二级) 0.5g分别溶于95%酒精，混合后用95%酒精稀释至 100ml。用时可按混合指示剂与 2% H_3BO_3 按 1:100 体积比例混合，然后用 0.1N 的 H_2SO_4 或 NaOH 调节至浅紫色，pH 为 4.5。

(6) 催化剂： $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (二级) 10g 和 K_2SO_4 (二级) 100g 在研钵中研细，混匀后过 40 目筛。

13-2.4 操作步骤

称取风干磨细 95% 通过 40 目筛的样品 $0.1 \times \times \times g - 0.5 \times \times \times g$ ，放入 25ml 开氏瓶或消煮试管中，加几滴水润湿样品，加催化剂 1—2g，加浓 H_2SO_4 3—5ml，轻轻摇匀内容物，使混合均匀。然后放在电炉上加热(最好放置数小时后再加热)，开始时小火，待泡沫消失后加大火力，保持内容物沸腾，使 H_2SO_4 慎勿超出瓶颈 1/3 处回流，消煮至溶液为透明蓝绿色后，再继续消化 20—30 分钟，豆类则须继续消化 60 分钟，因其中含有较复杂的含氮化合物。消煮结束后，取下开氏瓶或消煮管冷却。

消煮液的蒸馏，其操作步骤同 4-2.1.4(2) 蒸馏一节，仅其中加 2% 含混合指示剂的 H_3BO_3 溶液 5ml 改为 10ml。

谷类作物样品用 0.02N H_2SO_4 ，豆类用 0.05N H_2SO_4 标准溶液滴定馏出液，直至溶液由蓝绿色变为原溶液紫红色为终点。

另用无氮蔗糖 0.1g 代替样品同上操作作空白实验，但消耗标准溶液的体积不得超过 0.3ml。

13-2.5 结果计算

$$\text{粗蛋白质}\% = \frac{(V_1 - V_0) \times N \times 0.014 \times K}{W} \times 100$$

式中： V_1 ——样品滴定用标准酸 ml，

V_0 ——空白滴定用标准酸 ml，

N ——标准酸的浓度，

K ——换算因数，

W ——样品重。

测定两种蛋白质的平行结果为 15% 以下时，其相对相差不大于 3%，15—30% 时为 2%，30% 以上时为 1%。

13-3 纯蛋白质的测定

13-3.1 蛋白质沉淀后消化测定法

13-3.1.1 原理 蛋白质有被重金属盐等沉淀的特性,故可用蛋白质沉淀剂如氢氧化铜、碱性醋酸铅、20—25%单宁或10—12%三氯醋酸等,将蛋白质从水溶液中沉淀出来,再测定此沉淀物的全氮量,乘以蛋白质换算因数即可得“纯蛋白质”量。各类作物中蛋白质与非蛋白质之间的比例是随作物种类、部位和品种的特性以及营养条件而变化的。在植物的营养器官中非蛋白质含氮化合物较多,茎叶部分的非蛋白质氮约占总氮量的4—6%,马铃薯块茎中则可高达总氮量的40%。在禾谷类种子中非蛋白质氮仅占总氮的千分之几,而在某些豆类种子中约为2—4%。所以不同作物的粗蛋白质与纯蛋白质的差异可以不同。

13-3.1.2 试剂

(1) 6%硫酸铜(二级)溶液: 60g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1L 水中。

(2) 1.25%氢氧化钠(二级)溶液: 12.5g NaOH 溶于 1L 水中。

(3) 碱性醋酸铅溶液: 称取 200g 氧化铅(二级)和 300g $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ (二级) 置瓷蒸发皿中,在沸水浴上加热开始溶化。用玻棒小心混合,将小块研碎成糊状物质,然后加 1L 水,盖上表面皿放置一昼夜,不要摇动,小心地将液体经由滤纸滤入干净的细口玻璃瓶中,盖严放置,因此溶液易在空气中变浑浊。每次可取出一部分使用。

其余试剂可见 [13-2.3]。

13-3.1.3 操作步骤

1. 蛋白质的沉淀(注1): 称取 $1. \times \times \times - 2. \times \times \times \text{g}$ 经 0.5mm 筛孔的样品, 放于 150ml 烧杯中, 加 50ml 沸水, 加热至沸, 5 分钟后取下, 放置 30 分钟(注2)。然后缓缓注入 25ml 6% CuSO_4 溶液, 用玻棒搅拌, 同时加入 25ml 1.25% NaOH 溶液, 放置半至 1 小时使沉淀完全(也可放置过夜), 用倾泻法过滤(注3), 然后用沸水洗涤沉淀, 洗至滤液遇 5% BaCl_2 溶液不再产生 BaSO_4 白色沉淀为止, 间接指示非蛋白质含氮物已经洗净。将已洗净的沉淀及滤器一起放入 60℃ 烘箱中烘干(注4)。

2. 蛋白质的消煮: 将已烘干的沉淀连带滤纸, 卷成筒状, 毫无损失地移入 250ml 开氏瓶中, 用量筒加入浓 H_2SO_4 20—30ml, 放置 2 小时或过夜(注5)。加入 1:10 的 $\text{CuSO}_4 : \text{K}_2\text{SO}_4$ 5g, 在电炉上先用小火加热, 注意倾斜放置, 逐渐升温, 避免黑色物溅于瓶外。在出现白色蒸汽后才可加大火力使沸腾, 消煮至溶液至无色透明, 再消煮 30 分钟, 放冷。

用水通过漏斗将消煮液洗入 250ml 容量瓶中, 冷却至室温后, 用水定容。

3. 氮的测定(注6)

蒸馏法 吸取定容后的待测液(常量法可吸取 25—50ml, 含氮约 10—20mg; 半微量法吸取 1—5ml, 含氮约 0.5—1mg) 用常量法或半微量法测氮, 同时作空白试验。详细操作步骤见 13-2.4。

$$\text{蛋白质}\% = \text{全N}\% \times \text{换算因素}$$

13-3.1.4 注释

(注1)蛋白质沉淀剂通常采用碱性硫酸铜，它有迅速得到澄清溶液的优点。在分析牧草、块根块茎作物时，选用碱性醋酸铅为沉淀剂也可获良好效果；但对谷物及油料作物，由于碱性醋酸铅在沉淀蛋白质时产生不易沉淀的浑浊物，因此不易正确决定沉淀完全的终点，故少采用。

(注2)对含淀粉多样本，则勿加热至沸，而是加入50ml热水后，再放入40—60℃水浴保温10分钟即可，然后乘热加入CuSO₄及NaOH溶液。

(注3)倾泻法过滤即尽量将上层清液先滤去，不振动沉淀，然后再用清水洗涤沉淀，如此可达快速过滤目的。反之，沉淀过早倒入滤纸，滤纸孔隙堵塞，速度减慢。

(注4)沉淀不必烘至过份干燥，以免沉淀发脆，当塞入开氏瓶时容易损失。只须烘至稍干，将滤纸卷成筒状而无水分渗出即可。

(注5)消化前可加入石蜡少许，以防止大量泡沫产生，溢出开氏瓶，造成失误。

(注6)蛋白质沉淀消化后氮的测定，还可以应用Tecator公司出产的系列全自动或半自动定氮仪来测定。该仪器包括有磨碎机、天平、消化器，定氮仪以及打印机一系列的自动或半自动装置。应用该仪器可以大大减少手工操作以及节省时间，但仪器价格昂贵。

13-3.2 酸性染料结合法^(注1)——桔黄G染料法

13-3.2.1 原理 蛋白质中的碱性氨基酸（赖氨酸的 Σ -NH₂、精氨酸的咪唑基和组氨酸的胍基）以及蛋白质的末端自由氨基，在pH2—3的酸性缓冲液体系中呈阳离子状态存在，可以与偶氮磺酸染料类物质如桔黄G、酸性橙12等的阴离子结合，形成不溶于水的蛋白质-染料络合物而沉淀出来，通过测定一定量样品与一定体积已知浓度染料溶液反应前后溶液中染料浓度的变化（即染料溶液的原始浓度与反应后残余溶液中染料浓度之差）即可计算样品的染料结合量，即每克样品所结合的染料的毫克数，染料结合量的大小反映样品中碱性氨基酸的多少。

在小麦、大麦、水稻、大豆、花生等种子中，蛋白质的含量与碱性氨基酸之间有很好的相关性。因此可以用染料结合量或残余染料的吸收值来评比同种作物种子大量原始材料之间蛋白质含量的高低。

测定时，需选取一批约30个同类种子的样品，先用开氏法测得蛋白质%；再用染料结合法测定其残余染料的吸收值。然后求出蛋白质%与残余染料吸收值的回归方程或回归曲线。再测定未知样品残余染料吸收值，由回归方程计算或查回归线得到其蛋白质的含量。

13-3.2.2 主要仪器 振荡器；离心机；G×D-201型蛋白质分析仪或72型分光光度计。

13-3.2.3 试剂 染料溶液 ^(注2)称取20.70g柠檬酸（C₆H₈O₇·H₂O）（二级）和1.44gNa₂HPO₄·12H₂O（二级）溶于300—400ml水中，洗入1000ml容量瓶中。另外准确称取1.000g桔黄G（Orange G，简写OG，C₁₈H₁₆O₇N₂S₂Na₂，分子量为452.38），加少量水在80℃水浴上加热溶解，洗入上述容量瓶中，再加入3—5滴10%百里酚酒精以防腐，用水定容。此为0.1%染料溶液。

13-3.2.4 操作步骤 称取通过60目（0.25mm）筛孔的谷物样品200—700mg（准

确至 $\pm 1\text{mg}$) (注3)放入30ml试管中,加入20ml0.1%染料溶液,盖紧试管口,在水平振荡机上振荡60分钟,使样品与染料充分反应,取反应后的浑浊液8—10ml注入离心管中,以3000转/分速度离心8—12分钟,至上部溶液澄清为止。用G×D-201型 (注4)蛋白质分析仪进行比色测定,测得剩余染料透光度T值。再由回归方程或回归曲线得到蛋白质含量。

回归方程或回归曲线的绘制:选取蛋白质含量从低到高(如小麦种子蛋白质含量可从7—17%)的同一谷物样品30个左右,用开氏法测定其蛋白质%,并用上述方法测定各样品的剩余染料吸收值。根据所得结果,计算出蛋白质%与剩余染料吸收值的回归方程式或绘制回归曲线。

13-3.2.5 结果计算 由未知样品测得的剩余染料吸收值代入回归方程或从回归曲线上查得相应的蛋白质%。

13-3.2.6 注释

(注1)染料结合法简单快速,结果与开氏法的相关性好,尤适于大批样品的筛选工作。美国谷物化学协会已将染料结合法列为分析小麦蛋白质含量的正式方法(AACC-11-2-72)。我国已制有根据此方法原理设计的专用蛋白质分析仪,即称G×D-201蛋白质分析仪。本法除用于测定谷物、油料种子蛋白质测定外,还广泛用于测定鱼粉等饲料和各种肉类及牛奶的蛋白质测定。也有人曾用此法测定土壤中有机氮的含量。

(注2)在偶氮磺酸染料中,除桔黄G外,也可使用酸性橙12(Acid Orange 12,缩写AO12, $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{SNa}$,分子量350.37)。它的分子结构与桔黄G基本相同,也含有一个偶氮发色团,但只有一个磺酸基,即一个结合碱基的位置(桔黄G则有两个)。所以酸性橙12的每个碱基结合点引起的颜色变化大约是桔黄G的二倍。二者都在波长482nm有一个较宽的吸收峰,便于比色测定。酸性橙12比桔黄G更适于在染料结合法中应用。目前上海染料研究所、天津市化学试剂研究所、贵州大学及贵州农学院已能小批量生产供应。桔黄G则一般试剂商品均有供应。

(注3)样品称量按蛋白质含量而定,水稻、小麦和大麦等可称取500mg,玉米称取700mg,大豆称取200mg,花生及鱼粉等可更少一些。

(注4)G×D-201型蛋白质分析仪上只有透光度T。也可以自行将透光度T换算为吸收值A,然后用普通方格坐标纸绘制工作曲线。若无G×D-201型分析仪,也可用72型分光光度计测定,但须将残余染料溶液稀释50倍,采用0.5cm比色槽和482nm波长读取吸收值A,用方格坐标纸绘工作曲线。

13-3.3 双缩脲法

13-3.3.1 原理 蛋白质具有的肽键($-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$)结构,在碱性条件下可与 Cu^{2+} 生成紫色可溶性络合物。这种颜色反应称为双缩脲反应(或称缩二脲反应)。实验证明,蛋白质溶液浓度在一定范围内(1—15mg/10ml),其呈色溶液的吸收值与蛋白质含量成正比关系。故可用此反应进行蛋白质的测定。

本法须用开氏定氮法作标准曲线。经试验其与开氏法的相关性较好,适用样品广泛,如小麦、大麦、水稻、玉米、高粱等蛋白质的测定,皆能获得良好的结果,且方法快速,使用仪器设备简单,尤适于大批品种选择用(注1)。

13-3.3.2 主要仪器 恒温水浴;离心机;72型分光光度计,

13-3.3.3 试剂

双缩脲试剂：在500ml容量瓶中依次加入下列溶液，4% CuSO₄ 30ml，2.5%酒石酸钾钠100ml，再慢慢加入5N KOH 30ml，用无离子水定容。使用时将此液与等容积透明的异丙醇混合。若溶液出现浑浊或沉淀，则不宜使用（注2）。

13-3.3.4 操作步骤

1. 样本测定 准确称取通过60目筛的谷物样本 $0.05 \times \sim 0.1 \times$ g（含蛋白质约在1—15 mg范围内），放入干燥试管中，再用移液管加入10ml双缩脲试剂，充分搅拌，于40℃水浴放置15分钟（注3），并经常搅拌。然后过滤或用4000转/分离心10分钟（注4）。取清液用550nm波长比色测定吸收值A，查标准曲线即得蛋白质含量。

2. 标准曲线绘制 分别称取0.0500—0.1200g范围内的待测谷物混合样品20—30个（先用开氏法测定混合样品含氮量），然后按上述测定方法显色并测定吸收值A。以开氏法测得蛋白质含量为纵坐标，双缩脲法测得吸收值为横坐标，绘制标准曲线。

也可以用蛋白质含量差异大的样品30种左右，如上分别测定吸收值，根据测得各样品吸收值分别与其相应的用开氏法测得的蛋白质%，计算出回归方程式，作标准曲线使用。

13-3.3.5 结果计算

$$\text{蛋白质}\% = \frac{\text{查曲线得蛋白质含量 (g)}}{\text{样品重 (g)}} \times 100$$

13-3.3.6 注释

（注1）双缩脲法已为美国谷物化学协会（AACC）测定谷物蛋白质的正式方法，且已有以此法为依据的快速测定蛋白质的自动分析仪器。

（注2）一般的生物化学分析中采用的双缩脲试剂是碱性CuSO₄水溶液，不适用于种子蛋白质的分析，因为它不够稳定，而且会浸出有色物质、脂肪及一些淀粉物质，干扰比色测定。而异丙醇双缩脲试剂，可以减少这些物质的溶解，排除干扰。对一些颜色深的种子测定，还最好先以CCl₄处理已称好的样品，并用1% H₂O₂降解有色物质，然后再加入双缩脲试剂，以消除对测定结果的影响。

（注3）本法对显色温度及时间要求严格，否则再现性不高。采用室温20—25℃，须于120—190分钟内显色稳定；40℃为15—70分钟显色稳定；而在60℃连续振荡条件下显色，则反应时间可缩短到5分钟。

（注4）离心须用6000转/分，10分钟可得澄清液，小于4000转/分速度的效果不佳。

13-4 氨基酸的测定

13-4.1 概述

植物中蛋白质由二十多种氨基酸组成，为研究植物生育期中体内氨基酸含量的变化或作物产品品质的鉴定，常常需测定样品中不同氨基酸的含量。谷类和饲料中赖氨酸、色氨酸的含量大小是其营养价值高低标志之一，此项分析当前已成为育种工作品种筛选的重要内容，也是品质鉴定的重要项目。

氨基酸总量的测定有常用的茚三酮比色法及氨基酸仪器分析方法。后者快速、准确,但须设备条件,比色法一般实验室均可采用。

赖氨酸分析方法很多,氨基酸自动分析仪的短柱分析很好,只是仪器设备昂贵。另外有2,4,6-三硝基苯磺酸法,1-氯-2,4-二硝基苯法及2-氯-3,5-二硝基吡啶法等,皆是操作费时,且某些试剂不易得到,所以应用不广。近年来发展的染料结合赖氨酸法(DBL法),操作简便快速,且有较好的准确度及再现性,无适于成批样品的分析。色氨酸的测定方法亦多,近年来已经采用了气相色谱法,但此法需要贵重仪器设备,难于推广。化学比色法中有对二甲基氨基苯甲醛与色氨酸产生蓝色产物及乙醛酸与色氨酸缩合成红紫色化合物的方法,还有利用色氨酸在紫外光波长的288nm吸收峰值测定法,但须消除干扰采取脱脂、萃取等步骤较烦杂,故本节介绍的是应用较多的乙醛酸法。本节还介绍有茚三酮比色法及氨基酸仪器分析法测定氨基酸总量和DBL法测定赖氨酸。

13-4.2 赖氨酸的测定——染料结合法(DBL法)

13-4.2.1 原理 蛋白质是由各种氨基酸组成的,其中碱性氨基酸(赖氨酸的 Σ -氨基、组氨酸的咪唑基、精氨酸的胍基)在pH2的缓冲溶液中均呈正离子状态,可与偶氮磺酸染料——酸性橙红的磺酸基负离子等克分子结合,生成络合物,其染料结合量(即克分子数)相当这三种碱性氨基酸克分子数的总和。若另取一份样品,先用丙酸酐将蛋白质中赖氨酸的 Σ -氨基掩蔽(即产生丙酰化作用),使失去与染料结合的能力,然后再与染料反应,所得染料结合量则只是组氨酸与精氨酸克分子数之和。根据两次染料结合量的差值,便可计算出样品中赖氨酸含量。

13-4.2.2 主要仪器 G×D-201型蛋白质分析仪或G×DL-202型蛋白质赖氨酸分析仪;往复振荡机;粉碎机;离心机,3000—4000转/分。

13-4.2.3 试剂

(1) 3.89mM酸性橙红(Acid Orange 12,缩写为AO-12, $C_{18}H_{11}O_4N_2SNa$,生化试剂,层析纯,含量大于90%)染料溶液:准确称取1.363g酸性橙红,溶解于热的缓冲溶液后,洗入1000ml容量瓶中。冷却至室温,用缓冲溶液定容。

(2) (草酸)/(乙酸磷酸盐)缓冲溶液:称取3.4g KH_2PO_4 和20g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$,分别溶解于热的蒸馏水中后,再洗入1000ml容量瓶中,再加入1.7ml 85% H_3PO_4 ,60ml冰醋酸,1ml丙酸。冷却后用蒸馏水定容。

(3) 16%或8% (W/V) 乙酸钠溶液:称取 $NaOAc \cdot 3H_2O$ 16.0g或乙酸钠(按无水乙酸钠计)8.0g,配成100ml溶液。

(4) 丙酸酐。

13-4.2.4 测定步骤 按表13-2称取已粉碎过60目筛酰化和不酰化样品各两份(注1),准确至0.4mg。分别放入30—35ml具塞玻璃的或聚四氟乙烯的试管中,标明为A、B管(酰化样品)和C、D管(不酰化样品)。同时应另称样品测定水分含量。

表 13-2 谷物、油料籽粒的称样量

样 品 种 类	称 样 量 (mg)	
	酰 化 样 品	不 酰 化 样 品
水 稻	700或800	500或600
麦 类	500	400
普 通 玉 米	800	600
高 赖 氨 酸 玉 米	700或500	400或500
高 粱	1000	700
谷 子	900	700
大 豆	180	100
其 它 豆 类	275	175
花 生 仁	300	200
向 日 葵 籽	200	150
棉 籽	125	90

丙酰化反应^(注2)：各管分别加入 2.00ml 16% 乙酸钠溶液（籼稻加 8% 乙酸钠溶液），然后加 0.20ml 丙酸酐于 A、B 管中，加 0.20ml 缓冲溶液于 C、D 管中。盖紧塞子，放置往复振荡机上振荡 10 分钟。

染料结合反应：向 A、B、C、D 管中各加入 20.00ml 3.89mM 染料溶液，盖紧塞子，放置振荡机上振荡 1 小时（籼稻、豆类 2 小时，油料种子 2 小时或更长），使染料结合反应达到平衡。

离心：将以上反应液在 3000—4000 转/分下离心 10 分钟。

测定：在 G×D-201 型蛋白质分析仪或者是 G×DL-202 型蛋白质赖氨酸分析仪上测定上清液（即剩余染料溶液）的吸收值^(注3)。

标准曲线的绘制：配制 1.20、1.30、1.40、1.50、1.60、1.70、1.80mM 酸性橙红Ⅲ染料标准系列溶液，在 G×D-210 型蛋白质分析仪上测定透光度（为提高灵敏度，用连续挡测定。即以 40ml 3.89mM 染料溶液加 25ml 缓冲溶液，调透光度为 0；40ml 3.89mM 染料溶液加 125ml 缓冲溶液，调透光度为 87）。然后以透光度（%）为纵座标，染料浓度（mM）为横座标，在半对数坐标纸上绘制标准曲线。或将透光度换算为吸收值，计算回归方程。若用 G×DL-202 型蛋白质赖氨酸分析仪，则可直接读出吸收值^(注3)，然后以吸收值（A）为纵座标，染料浓度（mM）为横座标，在普通坐标纸上绘制标准曲线，或计算回归方程。

13-4.2.5 结果计算 由测得透光度 T 或吸收值 A，在标准曲线上查得或由回归线计算得到的剩余染料溶液的浓度（mM），则样品中赖氨酸含量按下公式计算：

$$\text{赖氨酸\% (干基)} = \left[\frac{3.89 - (1.11 \times C_{C,D})}{W_{C,D}} - \frac{3.89 - (1.11 \times C_{A,B})}{W_{A,B}} \right] \times \frac{20}{1000} \times \frac{146.2}{1000} \times 100$$

$C_{A,B}C_{C,D}$ ——各为酰化与不酰化样品的剩余染料溶液浓度 (mM);

$W_{A,B}W_{C,D}$ ——各为酰化与不酰化样品重 (g);

20——为加入染料溶液量 (ml);

1.11——为 (20 + 2 + 0.2) 与 20 之体积比;

3.89——酸性橙红染料溶液初始浓度 (mM);

146.2——1 摩尔 (mol) 赖氨酸的量 (g)。

13-4.2.6 注释

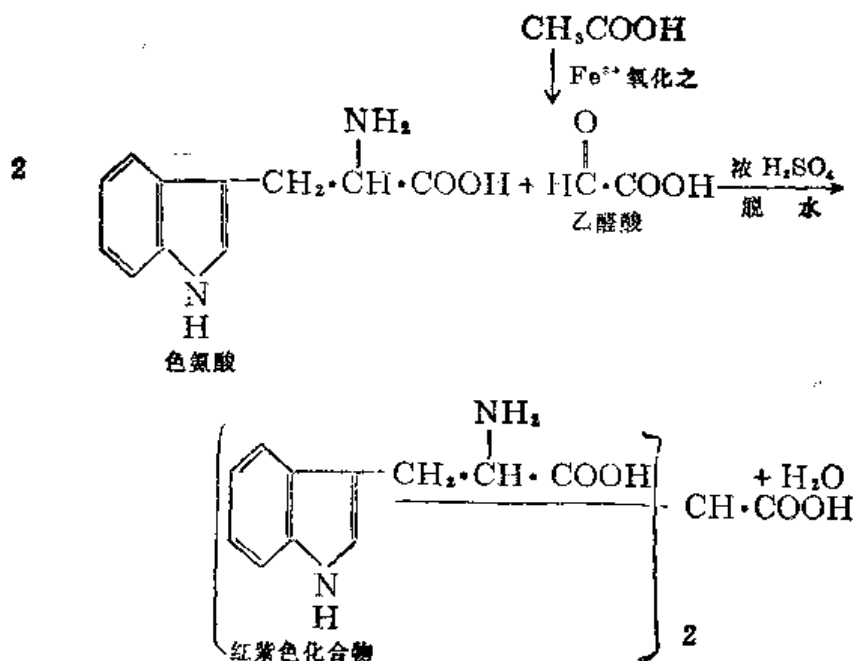
(注1) 称样量是根据参考文献选定的, 可根据样品含蛋白质的量作适当调整。

(注2) 丙酰化反应和染料结合反应须在一般室温 18—30℃ 条件下进行。

(注3) 同 13-3.2.6 (注3), 但各染料溶液应改用磷酸缓冲溶液稀释 50 倍, 采用 0.5cm 的比色槽和 482nm 的波长读取 A 值, 用普通直线坐标绘制标准曲线。

13-4.3 色氨酸的测定——乙醛酸法

13-4.3.1 原理 谷物中蛋白质经木瓜蛋白酶作用水解出色氨酸, 然后在浓 H_2SO_4 条件下, 三价铁离子可将 1 克分子乙醛酸与 2 克分子色氨酸产生 Hopkins-Cole 反应, 生成红紫色化合物;



红紫色的深浅与色氨酸含量在一定范围内成正比, 其最大吸收峰在 545nm, 可进行比色测定。

13-4.3.2 主要仪器 分光光度计; 培养箱。

13-4.3.3 试剂

(1) 混合显色剂:

A. 称取 270mg $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 用 0.5ml 蒸馏水溶解后, 再用冰醋酸稀释至 1L。

B. 30% NH_2SO_4 。

C. 使用前 1—2 小时, 将试剂 A 和 B 等体积混合, 混合时防止发热, 可在冰水中进行。

(2) 0.1N 醋酸钠缓冲溶液: 称取 16.406g 醋酸钠于 2L 容量瓶中, 用蒸馏水溶解并稀释至刻度, 并以 HOAc 调 pH 至 7.0。

(3) 木瓜蛋白酶溶液: 称取 400mg 木瓜蛋白酶溶于 100ml 0.1N 醋酸钠缓冲溶液中。

(4) 色氨酸标准液:

贮备液: 准确称取 20mg 经 105℃ 干燥 2 小时的 L-色氨酸, 加少量温水溶解后, 洗入 200ml 棕色容量瓶中, 用醋酸钠缓冲液稀释至刻度, 浓度为 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

工作液: 分别吸 5、7.5、10、15、20ml 贮备液于 50ml 容量瓶中, 用醋酸钠缓冲液稀释至刻度, 此浓度为 10、15、20、30、40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 系列标准液。

13-4.3.4 操作步骤 称取风干磨碎过 60 目筛的脱脂谷物样品 100mg 于具塞试管中, 加 5ml 木瓜酶液, 混匀, 放入 65℃ 培养箱 16 小时, 另 5ml 木瓜酶液作空白, 放置的头 1 小时隔 30 分钟摇动一次。

16 小时后取出水解液, 摇匀, 冷却至室温, 在 3000 转/分离心 10 分钟。

吸 1ml 上清液于试管中, 加 4ml 混合显色剂, 摇匀, 置 65℃ 培养箱中显色 15 分钟。

取出冷却至室温在最大吸收峰 545nm 波长比色得吸收值。

标准曲线的绘制: 分别吸取系列标准色氨酸工作溶液 1ml, 于具塞试管中, 加 4ml 混合显色剂同样品条件显色后比色。以色氨酸 μg 作横座标, 吸收值为纵座标, 绘制标准曲线。

13-4.3.5 结果计算

$$\text{色氨酸}\% = \frac{\text{比色查得色氨酸}\mu\text{g} \times 5 \times 100}{100 \times 1000}$$

式中: 100——为样品重 (mg);

1000——为皆化为 μg ;

5——为比色体积。

13-4.3.6 注释

(注1) 本方法简便, 快速, 有一定的准确度和精密度, 适于大量样品的筛选测定。

(注2) 冰醋酸中必须含有低量的乙醛和高含量的乙醛酸, 如果质量不好, 则不形成颜色, 为此可在试剂 A 中加入 8% 的乙酸酐, 可解决显色问题。

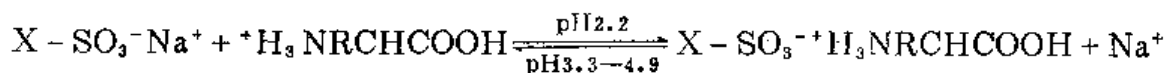
13-4.4 简单介绍氨基酸测定仪测定氨基酸

13-4.4.1 原理 氨基酸测定仪的原理一般是利用离子交换色谱柱将各种氨基酸分离后显色测定的。色谱柱中的固定相是离子交换树脂, 流经柱子的流动相是柠檬酸盐缓冲溶液。离子交换树脂是结构稳定具有一定孔隙度的粒径均匀的细小颗粒, 具有单一的离子交换

基团（强酸性阳离子交换树脂具有 SO_3^-H^+ 基）和一定的交换容量。强酸性阳离子交换树脂一般是 Na^+ 型的，以 $\text{X}-\text{SO}_3^-\text{Na}$ 表示。

氨基酸与树脂的离子交换作用主要取决于带有相反电荷之间的静电引力，即所谓亲和力。而亲和力的大小首先决定于氨基酸分子所带正电荷的多少。

氨基酸是两性电解质，所带正电荷随介质 pH 的高低而变化。氨基酸分析常用 pH2.2 的缓冲溶液分解试样。由于介质的 pH 低， H^+ 浓度大， $-\text{COOH}$ 基 H^+ 的解离受到抑制，氨基酸呈 $^+\text{H}_3\text{NRCHCOOH}$ 状态，带正电荷。即与阳离子交换树脂反应为：



而当将 pH3.3、4.3、4.9 的缓冲液相流过树脂时，由于 pH 逐渐升高，氨基酸逐渐失去正电荷，与树脂的结合亦逐渐减弱，最后从树脂上被洗脱下来。氨基酸所带的正电荷越多，与树脂的结合就越紧密，被 Na^+ 置换就越困难。碱性氨基酸所带的 $-\text{NH}_2$ 多， $-\text{COOH}$ 少，正电荷亦多，被 Na^+ 置换就困难。在单柱分析时，它们是在最后被洗脱下来。反之，酸性氨基酸所带的 $-\text{NH}_2$ 少，而 $-\text{COOH}$ 多，正电荷少，和树脂结合的不紧，它们是最先被洗脱下来。从而，蛋白质水解物中各种氨基酸被分离开来。

另外氨基酸还有侧链，它们除具有第二个 NH_2 外，有的还带有酚基（如酪氨酸）、胍基（精氨酸）及咪唑基（组氨酸）等。它们的解离状态以及对树脂的亲和力亦影响这些氨基酸在柱层析过程中被洗脱的速度和先后次序。

从层析柱被分离并洗脱下来的大多氨基酸可与水合茚三酮在 100°C 下反应生成蓝紫色络合物茚二酮炔—茚二酮胺（简称 DYDA），在 570nm 有最大吸收峰。而脯氨酸和羟脯氨酸则与水合茚三酮生成黄色络合物，在 440nm 为吸收峰。用分光光度计在 570nm 和 440nm 测定后，由数据处理机和打印机描出氨基酸色谱图，并绘出各氨基酸组分的毫微克（ng）数。

现代的氨基酸分析仪均装有电算机，进行程序控制和数据处理。其进样量仅占十毫微克（ng），而检测灵敏度高达几十微微克（pg），实现了微样化、高速化、高分辨化及高敏感化，使氨基酸分析仪应用极佳。

13-4.4.2 主要仪器 氨基酸分析仪，真空减压装置， CO_2 钢瓶或液氮罐，pH 计，试样水解管。

13-4.4.3 试剂

1. 6N HCl。
2. 0.1N HCl 及 0.01N HCl。
3. 0.01N NaOH。
4. 乙辛醇、异辛醇。
5. 干冰或液氮。
6. 柠檬酸盐缓冲液。

表 13-3 蛋白质水解物分析用的缓冲液

缓冲液		I pH—1	I pH—2	I pH—3	I pH—4	I pH—RG
用 途		洗 提 液				柱 再 生
		1	2	3	4	
Na ⁺ 当量浓度(N)		0.2	0.2	0.2	1.2	0.2
1. 蒸馏水	(ml)	700	700	700	700	700
2. 柠檬酸钠·2H ₂ O	(g)	7.70	7.74	14.71	26.67	—
3. 柠檬酸·2H ₂ O	(g)	20.00	20.00	10.52	6.10	—
4. NaCl	(g)	7.07	7.07	2.92	54.35	—
5. NaOH	(g)	—	—	—	—	8.0
6. 乙醇	(ml)	130	20	—	—	—
7. 苯甲醇	(ml)	—	—	—	5	—
8. 硫二甘醇	(ml)	5	5	5	—	—
9. [BRL]—35	(ml)	4	4	4	4	4
10. 辛酸	(ml)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
11. 总体积	(ml)	1000	1000	1000	1000	1000
12. 标准 pH 值		3.3	3.3	4.3	4.9	—

注：①[BRD]—35：25g/100ml蒸馏水加热至50℃。

②测色氨酸时，I pH—4中多加14g柠檬酸钠，以利于色氨酸与精氨酸的分离。

显色剂——水合茚三酮的配制，如表13-4。

表 13-4 水合茚三酮配制表

1. 蒸馏水(ml)	150	600
2. 无水醋酸钠(g)	82	328
3. 冰醋酸(ml)	25	100
4. 缓冲液总体积(ml)	250	1000
5. pH	5.5	5.5
6. 乙二醇甲醚(ml)* 20'	750	3000
7. 茚三酮(g) 15'	20	80
8. TiCl ₃ 溶液(ml) 10'	1.7	6.8
9. 总体积(ml)	1000	4000

* 为通 N₂ 气搅拌时间

13-4.4.4 操作步骤 具体的测定操作步骤，应根据各种不同的型号氨基酸测定仪详细说明书来进行。一般须经下列几个步骤进行。

1. 样品的水解。
2. 试样中氨基酸浓度的估量，以日立 835—50 型高速氨基酸分析仪为例，上机分析的各种氨基酸浓度应在 1—10nm/50μl 范围内为宜。
3. 分析前的仪器检查，一般有水浴及反应槽的温度，泵的流速，缓冲液及茚三酮试剂以及 N₂ 气压力等仪器的各种性能检查。
4. 分析程序的设定，须按仪器说明书推荐使用的分析程序操作。
5. 混合氨基酸标准样的分析：样品分析前的混合标准样的分析，以打印出混合氨基酸

标准样层析图谱的各种参数。

6. 试样的分析：最后仪器分析试样，打印出全氨基酸的色谱图，以及绘出各氨基酸组分的毫微克数。然后将试样重，稀释倍数及试样水分系数，计算结果。一般以试样中各氨基酸的%表示。

第十四章 农产品中碳水化合物的分析

14-1 概 述

农产品中的碳水化合物通常包括糖分、淀粉、纤维素、半纤维素以及果胶等。它们都是农产品常须分析的重要项目。

农产品中的主要糖分有单糖（葡萄糖和果糖）及双糖（蔗糖）。它们都溶于水也溶于酒精，统称水溶性糖或可溶性糖。单糖具有还原的特性，称还原糖；蔗糖不具还原性，称非还原糖。但蔗糖经水解为单糖后就又具有还原性。糖的还原性质与测定方法有密切关系，大多的测定方法是依据这一还原性质来定量测定它的含量的。

在植物的叶、茎、根、种子、花、果实各器官中皆含有或多或少的可溶性糖。它是光合作用的初级产物，再由它形成其它化合物（淀粉、纤维、蛋白质、脂肪等）。植物的新器官、新组织都是利用糖来发育的，糖也大量贮存于果实、块根、块茎等之中。

植物体中糖分的含量依作物种类、品种特性及生育时期变化很大。外界环境条件例如气温、光照、雨水、施肥等许多因素，也影响糖分的含量。如降雨量大或灌水过多会降低果蔬的含糖量，气温高则含糖量增加。作物在生育过程中一般是糖分随成熟度而增加；蔗糖常随单糖的减少而积聚。但也有相反的情况，即糖随成熟度而减少，这是由于单糖合成双糖和多糖类的结果。另外，作物在贮藏过程中，糖分不断变化：开始时由于多糖的水解而糖分含量增加，而后期又因呼吸作用而消耗了糖分。

因之，糖分分析，从分析意义来看，可分为三种：①植株中少量可溶性糖的测定，以研究植物不同生育时期体内碳、氮代谢的；②农产品水果、蔬菜中的糖分含量测定，以评价及品质；③糖用作物如甘蔗、甜菜中的糖分测定，为加工提供参考数据。因之，糖分的分析，对于鉴定农产品果蔬品质，以及对于改进栽培技术和选择合适的加工、贮存条件都很必要。

淀粉是人们食品及家畜饲料的主要成分，也是食品加工业及轻工业的重要原料之一，对它们的分析，无疑是十分重要的。

淀粉在植物叶绿素基粒中形成，一部分用来构成新的细胞和组织，大部分是作为贮存物质存在的。在种子发芽过程中，淀粉与其它物质（蛋白质、脂肪等）在酶的作用下转变成简单的化合物，供给植物幼苗生长的需要。

淀粉作为植物的贮存物质，大量地存在于禾本科种子和薯类作物块根块茎中，例如禾本科种子中淀粉含量可达干重的50—80%，块根、块茎中可达鲜重的20—30%（表14—1）。

表 14-1 各种作物食用部分的淀粉含量 (干重%)

作物	淀粉 %	作物	淀粉 %
水稻	75—80	玉米	58.2—68.3
小麦	48.6—70.2	大豆	2—9
大麦	43.6—68.8	豌豆	20.0—48.0
黑麦	55.2—82.1	马铃薯	10—23
燕麦	31.5—61.6		

淀粉的含量除与作物种类有关外,还与作物品种、外界条件和作物生育时期有关。根据研究,在马铃薯花期,如水分充足可提高产量和淀粉的含量,水分不足则相反。在营养条件方面,氮磷钾一定的比例和无机有机肥料适当配合,可提高作物产量并保持淀粉的含量。一般钾肥能加强碳水化合物转移到籽粒中去。植物生育期体内淀粉含量是不断改变的,贮藏器官中淀粉随作物成熟度而增加。

纤维素是植物细胞壁的主要成分,它常和半纤维素及木质素在一起,是碳水化合物中较难分解的成分。现代医学上认为,它们在人们食物消化中有助于肠的蠕动作用,因而对人类健康大有裨益,主张多食用富含纤维素的果蔬类,而饲料中纤维素含量又和粗、精饲料的配合有关,所以纤维素的分析在食用及饲料应用上皆有其价值和意义。

14-2 水溶性糖的测定

植物组织中的水溶性糖包括葡萄糖、果糖(还原糖)和蔗糖(非还原糖)。它们的测定首先须用水在80℃浸提出来,也可以用酒精浸提。后者是在样品含淀粉和菊糖高时采用。双糖须经水解转化为还原糖后再测定。

还原糖的测定方法很多,有重量法、容量法、比色法及旋光法等。重量法是以还原糖将斐林试剂还原产生的 Cu_2O 称重为基础的经典法。容量法按所用氧化剂不同又可分为铜还原法和铁氰化钾还原法两类。前者常用斐林试剂为氧化剂,后者用铁氰化钾的碱性溶液为氧化剂。还原糖与氧化剂的反应很复杂,常随反应条件如加热温度和时间、试剂的浓度和碱度以及糖的浓度等条件而改变,不能按单一的反应式来定量计算。因之所有的测定方法都是通过实验所得经验式或查经验表来计算结果的。因此测定时必须极严格地遵照操作规程进行,否则将产生相当大的误差。为克服操作上与经验表条件的差异而产生的误差,也有采用系列标准糖液与试剂滴定量绘制成工作时的标准曲线的方法。如改进的Schoorl法,就是用标准葡萄糖液与斐林试剂作用后,糖还原铜产生的氧化亚铜,再与试剂中的碘化钾还原成碘,最后用标准硫代硫酸钠试剂滴定碘量,然后用系列葡萄糖mg数与消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ml数绘成标准曲线作为工作曲线查用^①,而不采用经验的表。但这一方法所加试剂较多,手续繁杂些。糖的比色法多适于含糖较少的样品测定用,有常用的蒽酮法及3,5-二硝基水杨酸比色法(DNS试剂显色)、神铜蓝比色法(Somogyi比色法)和铜蓝比色法等

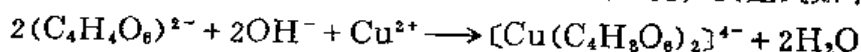
^①南京农学院主编《土壤农化分析》,农业出版社,1980年第243页。

钼蓝法及砷钼蓝法仍是利用斐林试剂与还原糖产生 Cu_2O , Cu_2O 再将钼还原产生的蓝色比色测定的。本节介绍容量法有铜还原——直接滴定法和氰化盐——碘量法, 以适于含糖量高的样品的测定。铜还原直接滴定法是以标准糖滴定试剂为基准, 与绘制标准曲线类似, 准确性较高。氰化盐碘量法是最常用的测糖方法, 条件易掌握, 准确性也高。另介绍铜还原——碘量法 (Somogyi法) 和蒽酮比色法属半微量及微量测糖方法, 以适于植株及谷物籽粒含糖量较低的样品的测定。蒽酮法还可用于样品未经水解转化测定可溶性总糖量。因不同糖类皆可与蒽酮反应产生有色溶液, 但不同糖的反应产物颜色有差异, 以及显色强度随时间而变化, 故此法准确度稍差, 可作为快速测定法。

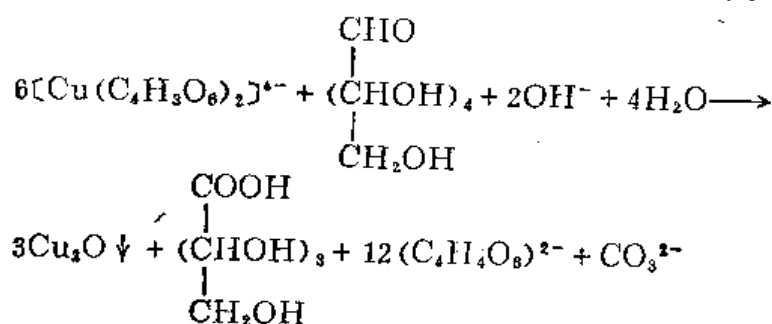
14-2.1 单糖的测定 (还原糖)

14-2.1.1 常量法——铜还原直接滴定法

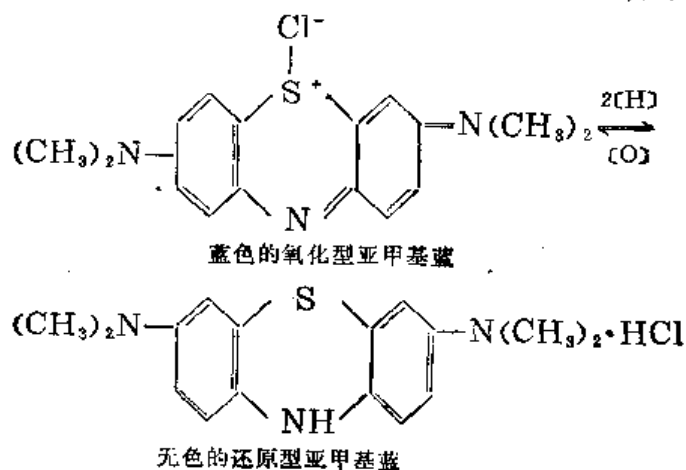
14-2.1.1.1 原理 还原糖可使斐林 (Fehling) 试剂还原生成 Cu_2O 沉淀, 而本身被氧化和降解成糖酸。斐林试剂是由 CuSO_4 溶液、 NaOH 和酒石酸钾钠溶液组成。在碱性溶液中, 酒石酸盐可与铜盐形成络离子而不致生成氢氧化铜沉淀, 反应式如下:



在沸热的条件下, 用还原糖待测液滴定一定量斐林试剂时, 铜的酒石酸络盐被还原糖还原, 产生红色 Cu_2O 沉淀, 还原糖则被氧化和降解, 反应示意式如下:



滴定时以亚甲基蓝为氧化还原指示剂, 稍过量的还原糖可使蓝色的氧化型亚甲基蓝还原为无色的还原型亚甲基蓝, 即达滴定终点。还原糖与斐林试剂反应的完全程度与滴定时



的条件很有关系,故须严格按照操作规定,先经约测,然后准确测定,方可得正确结果。

14-2.1.1.2 主要仪器

1. 高速组织捣碎机。
2. 恒温电热水浴锅。

14-2.1.1.3 试剂

1. 斐林试剂A:称取 34.639g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (一级)溶于少量水后,洗入 500ml 容量瓶,用水定容。

2. 斐林试剂B:称取 173g 酒石酸钾钠 (二级)和 50g NaOH (二级)溶于少量水,洗入 500ml 容量瓶,用水定容。

3. 0.5% 亚甲基蓝指示剂:称取 0.5g 亚甲基蓝溶于 100ml 水中。

4. 葡萄糖标准溶液:称取干燥的葡萄糖 (一级) 0.2000g 用少量水溶解后,洗入 100ml 容量瓶中用水定容。此为葡萄糖 2mg/ml 标准液。

5. 10% 中性醋酸铅溶液:称取 100.0g $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (三级)溶于水中,过滤后加水至 1L。

6. Na_2SO_4 饱和溶液。

14-2.1.1.4 操作步骤

(1) 待测液的制备:

① 水提取法:将新鲜果蔬样品洗净擦干,切成小块,混匀。称取 10.00—50.00g 置高速组织捣碎机中捣碎 (或置研钵中加少量纯石英砂共同研磨),然后小心转入广口的 250ml 容量瓶中 (注1),使体积约为 150ml。风干已磨细的样品则可称取 0.500—5.00g,洗入 250ml 容量瓶中,亦加水至约 150ml。然后加入 0.5—1.5g 粉状的 CaCO_3 中和样品中的酸度 (注2),摇动约 1 分钟,滴加 10% 中性醋酸铅溶液至不再产生白色絮状沉淀为止 (约 2—7 ml) 以沉淀蛋白质等。置 80℃ 水浴中保温浸提半小时,其间摇动数次以利糖分浸提完全。冷却,过量的醋酸铅可加饱和 Na_2SO_4 除去 (约 2—3ml),定容,用干滤器过滤得糖提取液。

② 酒精提取法:对含有较多淀粉或菊糖的样品,用水提取会使部分糊精或菊糖进入溶液中,影响分析结果,同时过滤也困难,因而最好采用酒精提取法。将磨研成糊状的样品称量后,或是干样称样后,加 80% 酒精 100ml,在 125ml 或 250ml 三角瓶,并安装上回流冷凝管,在 80℃ 水浴上保温提取三次,每次加 100ml 80% 酒精,第一次保温提取 30 分钟,后两次各 15 分钟。合并三次酒精溶液于瓷蒸发皿中,放在 85℃ 水浴上蒸发除去酒精,一直到酒精提取液余下只约 3—5ml 后,用水将残渣洗入 250ml 容量瓶中定容,即为糖的提取液 (酒精提取液不必去蛋白质,因蛋白质不会溶解出来)。

(2) 斐林试剂的标定:

① 约测 (注3):吸取斐林试剂 A、B 各 5.00ml,混合于 250ml 三角瓶中,用装有葡萄糖标准液的滴定管放入 10ml 标准糖液,在酒精灯上加热至沸,加亚甲基蓝指示剂 5 滴,在沸腾的条件下继续用标准糖溶液滴定 (注4),直至溶液中蓝色消失为终点。此时还可见到溶

液中 Cu^{2+} 已被糖还原生成的砖红色 Cu_2O 的沉淀。记录下全部标准糖溶液用量。

②准确测定：同上准确吸取（或用滴定管加入）斐林试剂A、B各5ml放入三角瓶中，再由滴定管放入标准糖液比“约测”少0.5—1ml的量，然后加热煮沸2分钟，加入亚甲基蓝指示剂5滴，继续用标准糖液在沸腾条件下滴定至蓝色消失为终点，前后沸腾的时间须为3分钟。记下消耗标准糖液用量记为 V_0 。

（3）样品测定：同上条件样品的糖浸提液也分“约测”及“准确测定”二步进行。准确测定糖浸提液用量为 V ，其量须在15—50ml范围内，含糖约50mg为度，即本法测定的糖液浓度应在每毫升含糖1—3mg范围。否则应增减称样量，重新制备待测液测定之。

14-2.1.1.5 结果计算

$$\text{还原糖}\% = \frac{\text{标准糖液浓度 (mg/ml)} \times V_0}{W \times V} \times \text{定容体积} \times 100$$

式中： V_0 ——标准葡萄糖液用量（ml），

V ——样品浸提液用量（ml），

W ——样品重量（mg），

定容体积——本操作为250ml。

14-2.1.1.6 注释

（注1）此处选用广口的容量瓶，乃是为便于将大量浆状样品装入瓶内。而当采用普通的250ml容量瓶时，则应小心地通过颈稍粗的漏斗加入。

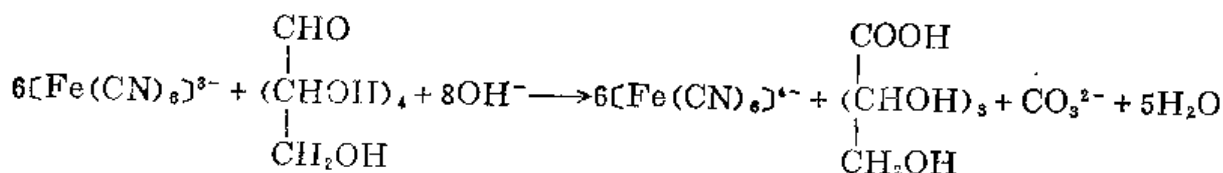
（注2）对含酸大的果蔬样品，还可以滴加1%NaOH中和，用甲基红2—3滴为指示剂，但NaOH慎勿过量。

（注3）滴定时间要求最好在3分钟完成，所以须经约测和准确测定二步进行。

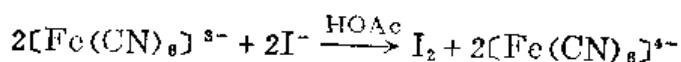
（注4）亚甲基蓝易被空气中的氧氧化而成蓝色，所以整个滴定过程中，三角瓶勿离开灯火，以使瓶中溶液始终保持沸腾状态，液面覆盖水蒸汽，使不与空气接触。

14-2.1.2 常量法——氰化盐碘量法

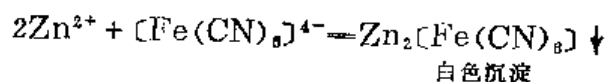
14-2.1.2.1 原理 还原糖与已知过量的铁氰化钾碱性溶液作用，生成亚铁氰化钾和糖酸：



而过量的铁氰化钾在HIOAc存在下与KI作用，生成游离的 I_2 ：



为了便此反应完全，加入 ZnSO_4 溶液以沉淀除去反应产物 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ：



最后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 ，以淀粉为指示剂： $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

根据空白滴定和样品滴定所消耗赤血盐结果的差值, 进一步换算成样品消耗的准确的 $0.0500N K_3Fe(CN)_6$ 的毫升数, 再从后面表 (14-3) 查出相应的葡萄糖毫克数。由于所查的表是由实验得来的, 所以测定皆须按照操作规程进行, 否则测得结果会产生较大偏差。

14-2.1.2.2 试剂

1. $0.0500N$ 铁氰化钾: 准确称取 $105^\circ C$ 烘干 $16.4700g K_3Fe(CN)_6$ (一级) 和 $70g$ 无水 Na_2CO_3 (二级), 溶于水后洗入 $1L$ 容量瓶中, 定容, 保存于棕色瓶中。

2. $0.05N$ 硫代硫酸钠: 称取 $12.5g Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (一级) 溶于刚煮沸冷却的水中, 加入约 $0.1g Na_2CO_3$, 稀释至 $1L$, 保存于棕色瓶中, 一天后进行标定。准确称取 $0.1 \times \times \times g$ 重铬酸钾 (一级) 于 $250ml$ 三角瓶中, 加 $30ml$ 水使溶解, 加入 $1.5g KI$ 和 $5ml 6N HCl$, 在暗处放置 5 分钟后, 再加水 $50ml$, 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定, 当溶液由棕红色变浅黄色时, 加入 $1ml$ 淀粉指示剂, 继续滴定至溶液由蓝色突变为亮绿色 (Cr^{+++} 的颜色) 为终点。按下式计算出 $Na_2S_2O_3$ 的当量浓度,

$$N Na_2S_2O_3 = \frac{K_2Cr_2O_7(g)}{\frac{294.19}{6000} \times V Na_2S_2O_3}$$

3. 淀粉指示剂: $1g$ 可溶性淀粉和 $5mg$ 碘化汞 (HgI_2 作防腐用), 用少量水调匀后, 缓缓倾入 $100ml$ 沸水中, 继续煮沸至溶液变透明止。

4. $ZnSO_4-KI$ 混合液: 称取 $31.25g ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 溶于水, 稀释至 $500ml$; 称取 $12.5g KI$ 溶于水, 稀释至 $100ml$, 贮于暗处。临用前按 4 体积的 $ZnSO_4$ 与 1 体积 KI 比例混合, 当天使用。

5. 9% 醋酸: $260ml 37\% HOAc$ 稀释至 $1L$ 。

6. 饱和 Na_2CO_3 溶液。

14-2.1.2.3 操作步骤 将果蔬样品擦洗干净切成小块, 均匀混合后称取 $5.00-10.00g$, 置捣碎机或研钵中捣碎, 糊状物洗入广口 $250ml$ 容量瓶中, 使体积约为 $150ml$, 加 $0.5-1.5g$ 粉状 $CaCO_3$ 以中和酸度, 振荡后, 滴加 10% 中性醋酸铅溶液至不产生白色絮状沉淀为止, 然后放入 $80^\circ C$ 水浴中保温半小时, 间歇摇动几次。冷却, 过量的醋酸铅可加饱和 Na_2SO_4 除去。用水定容后过滤备用。

吸取上清滤液 $5-20ml$ 于 $125ml$ 三角瓶中, 加水至 $20ml$, 准确加入 $0.05N K_3Fe(CN)_6$ 溶液 $10ml$ 。另取一个 $125ml$ 三角瓶加水 $20ml$, $K_3Fe(CN)_6$ 溶液 $10ml$, 两个三角瓶盖以小漏斗, 同时置于沸水浴中 20 分钟, 立即冷却, 加 $10ml ZnSO_4-KI$ 混合液, $10ml 9\% HOAc$, 放置 5 分钟后用标准液 $Na_2S_2O_3$ 滴定至呈淡黄色时 (注), 加淀粉指示剂 10 滴, 继续滴定至蓝色消失为终点。记录样本及空白滴定消耗 $Na_2S_2O_3$ 毫升数 (V_1, F_0)。本法测定的糖液浓度应为 $1-15mg/5-20ml$ 即 $0.05-3mg/ml$ 范围内。

14-2.1.2.4 结果计算

1. 将与待测液中还原糖作用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数 ($V_0 - V_1$), 换算成 $0.0500N$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 毫升数:

与糖作用的 $0.0500N$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 毫升数

$$= N\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times (V_0 - V_1) / 0.0500N$$

2. 根据所得 $0.0500N$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ml 数查表 14—3 得相当的葡萄糖毫克数。

表 14—3 氰化盐——碘量法测定糖
[$0.05N$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的毫升数和其相当的葡萄糖的毫克数]

ml	毫 升 的 十 分 之 一									
	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	—	—	—	—	—	0.725	0.87	1.015	1.18	1.34
1	1.51	1.67	1.83	2.00	2.16	2.31	2.47	2.62	2.78	2.94
2	3.10	3.26	3.42	3.58	3.74	3.90	4.06	4.22	4.38	4.54
3	4.72	4.88	5.04	5.20	5.36	5.53	5.70	5.86	6.03	6.20
4	6.37	6.54	6.71	6.88	7.05	7.22	7.39	7.55	7.72	7.89
5	8.06	8.22	8.39	8.56	8.72	8.89	9.06	9.22	9.39	9.55
6	9.72	9.89	10.06	10.23	10.41	10.58	10.75	10.92	11.10	11.28
7	11.46	11.64	11.82	12.00	12.18	12.36	12.54	12.73	12.91	13.10
8	13.28	13.46	13.63	13.80	13.97	14.14	14.31	14.49	14.66	14.83
9	14.99	—	—	—	—	—	—	—	—	—

3. 计算样本还原糖%

$$\text{还原糖}\% = \frac{\text{查得葡萄糖毫克}}{\text{样品重 (mg)}} \times \text{分取倍数} \times 100$$

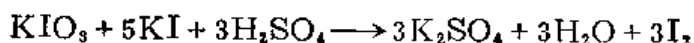
$$\text{此式中分取倍数} = \frac{250}{5 \rightarrow 20^\circ}$$

14-2.1.2.5 注释

(注) 溶液滴定至极微量 I_2 时, 即淡黄色时才可加入淀粉指示剂。因过早加入 将使吸附在淀粉分子上的 I_2 不易释放出来, 蓝色不易消退, 使滴定产生误差。

14-2.1.3 半微量法——铜还原碘量法 (Somogyi 法)

14-2.1.3.1 原理 先使还原糖与索姆吉试剂 (与斐林试剂相似, 但还有 KI 和 KIO_3 存在) 反应生成 Cu_2O 沉淀。然后用 H_2SO_4 酸化, Cu_2O 溶解成 Cu^+ , 同时 KIO_3 与 KI 在酸性条件下生成 I_2 :



生成的 I_2 与 Cu^+ 产生氧化还原作用, 消耗部分 I_2 ; 溶液中剩余的 I_2 用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。同时做空白标定。由空白标定试验滴定时所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数, 减去糖液作用后所用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数, 即为与糖液相当的 Cu_2O 作用的 I_2 量; 查表 14—4 可得糖液中还原糖的毫克数。

表 14-4 索姆吉法还原糖- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 当量表*

0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数	0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 1/10 毫升数									
	0	.1	.2	.3	.4	.5	.6	.7	.8	.9
	5 毫升糖液中环原糖的毫克数									
3	0.378	0.389	0.400	0.411	0.422	0.432	0.444	0.455	0.466	0.477
4	0.488	0.499	0.510	0.521	0.532	0.543	0.554	0.565	0.576	0.587
5	0.589	0.600	0.619	0.630	0.641	0.652	0.663	0.674	0.685	0.696
6	0.707	0.718	0.729	0.740	0.751	0.762	0.773	0.784	0.795	0.806
7	0.817	0.828	0.839	0.850	0.861	0.872	0.883	0.894	0.905	0.916
8	0.927	0.938	0.949	0.960	0.971	0.982	0.993	1.004	1.015	1.026
9	1.037	1.048	1.059	1.070	1.081	1.092	1.103	1.114	1.125	1.136
10	1.147	1.158	1.169	1.180	1.191	1.202	1.213	1.224	1.235	1.246
11	1.257	1.268	1.279	1.290	1.301	1.312	1.323	1.334	1.345	1.356
12	1.367	1.378	1.389	1.400	1.411	1.422	1.433	1.444	1.455	1.466
13	1.477	1.488	1.499	1.510	1.521	1.532	1.543	1.554	1.565	1.576
14	1.587	1.598	1.609	1.620	1.631	1.642	1.653	1.664	1.675	1.686
15	1.697	1.707	1.718	1.729	1.740	1.751	1.762	1.773	1.784	1.795
16	1.806	1.817	1.828	1.839	1.850	1.861	1.872	1.883	1.894	1.905
17	1.916	1.927	1.938	1.949	1.960	1.971	1.982	1.993	2.004	2.015
18	2.026	2.037	2.048	2.059	2.070	2.081	2.092	2.103	2.114	2.125
19	2.136	2.147	2.158	2.169	2.180	2.191	2.202	2.213	2.224	2.235
20	2.246	2.257	2.268	2.279	2.290	2.301	2.312	2.323	2.334	2.345
21	2.356	2.367	2.378	2.389	2.400	2.411	2.422	2.433	2.444	2.455
22	2.466	2.477	2.488	2.499	2.510	2.521	2.532	2.543	2.554	2.565

* 本法测定糖液浓度要求为0.1—0.5mg/ml。

14-2.1.3.2 试剂

(1) 索姆吉试剂: 将 25g 无水 Na_2CO_3 和 25g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 放入 2L 烧杯中, 加水约 500 ml 使溶解, 不断搅拌, 并将直立漏斗插入液面以下, 从漏斗加入 75ml 10% $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液。再加入 20g NaHCO_3 , 使完全溶解后再加 5g KI , 然后移入 1L 容量瓶中, 加入 250ml 0.100N KIO_3 , 用水定容。用微孔玻璃漏斗过滤, 放置过夜后备用。

(2) $\text{KI}-\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液: 溶解 2.5g KI 及 2.5g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 于 100ml 水中, 每周晚配制现用。

(3) 0.005N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液: 配制与上法同, 同时稀释。

(4) 淀粉指示剂: 同上法。

14-2.1.3.3 操作步骤 糖溶液的提取, 见 14-2.1.1.4 单糖测定中的操作步骤(1)。吸取 5ml 约含 0.5—2.5mg 还原糖的待测液放入 25×200mm 试管中, 加 5ml 索姆吉试剂, 摇动混匀。同时以 5ml 水代替糖液作空白标定试验。试管口盖以玻璃球或漏斗, 在沸水浴中加热 15 分钟; 小心将试管平稳地置于流动冷水浴中 4 分钟; 去盖, 沿管壁加入 2ml $\text{KI}-\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 及 3ml 2N H_2SO_4 (溶液为碱性时不要摇动), 充分摇动混匀, 使 Cu_2O 完全溶解;

再于冷水浴中放 5 分钟, 并摇动 2 次。然后用 $0.005N\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定, 以淀粉为指示剂。由空白标定与样品测定所用 $0.005N\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数之差, 从表 14—4 查得相当的还原糖毫克数。用已知量的标准糖溶液同样进行测定, 可以校验表 14—4 的数值。

14-2.1.3.4 结果计算

$$\frac{N \times (\text{空白试验用 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 毫升数} - \text{样品试验用 } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ 毫升数})}{0.005}$$

= 净耗 $0.005N\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的毫升数

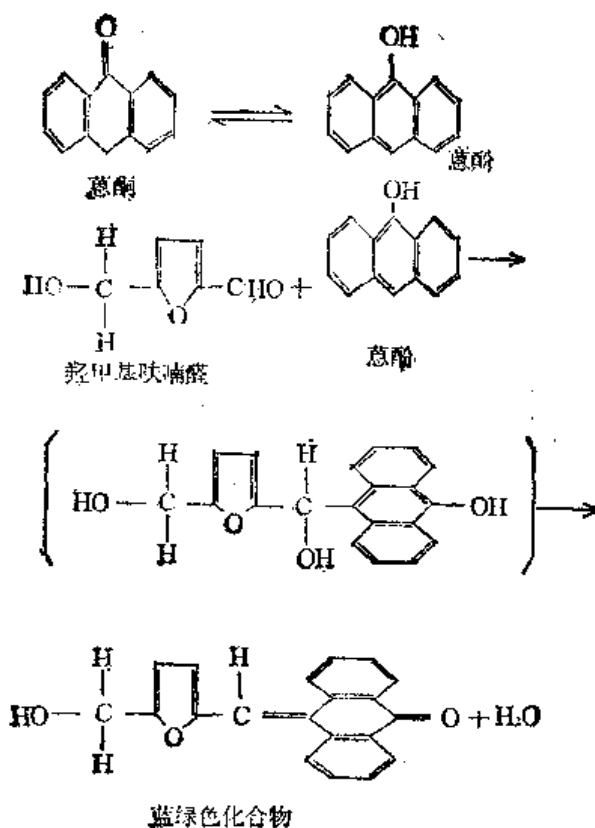
式中: N —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液实测的当量浓度,

根据此 $0.005N\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 毫升数查表 14—4 即得还原糖毫克数。

$$\text{可溶性糖}\% = \frac{\text{查表得还原糖毫克数}}{\text{吸取待测液中相当的样品毫克数}} \times 100\%$$

14-2.1.4 微量法——蒽酮比色法

14-2.1.4.1 原理 糖 (葡萄糖生成黄绿色物, 果糖生成蓝绿色物, 蔗糖生成颜色在二者之间) 类遇浓硫酸 ($78\%\text{H}_2\text{SO}_4$) 脱水成为羟醛类, 再变成呋喃衍生物, 后者可与蒽酮缩合成蓝绿色化合物, 其颜色深浅与糖分含量成正相关, 故可由蓝绿色的强度求得糖分的含量。其反应大致如下:



14-2.1.4.2 主要仪器

1. 分光光度计;

2. 硬质玻璃试管 (18×2.5cm);

3. 恒温电水浴锅。

14-2.1.4.3 试剂

(1) 蒽酮试剂: 量取 1.84 比重的浓 H_2SO_4 (二级) 76ml, 缓缓倒入 24ml 水中, 配成 85% (W/W) H_2SO_4 , 然后称取 0.100g 蒽酮 (二级) 溶于 100ml 85% H_2SO_4 中。此试剂须临用时配制。

(2) 葡萄糖标准溶液: 称取经 80℃ 烘干 8—10 小时的葡萄糖 (二级) 0.2500g 于 250ml 容量瓶中, 定容。此为 1000ppm 含糖母液。

用吸管分别吸取 1000ppm 母液 1、3、5、7、9ml 注入 5 只 100ml 容量瓶中, 定容, 即为含糖 10、30、50、70、90ppm 的标准系列。

(3) 80% 酒精: 取 95% 酒精 (二级) 800ml, 加水至 950ml。

14-2.1.4.4 操作步骤

(1) 浸提(注1): 称取经低温烘干磨细通过 60 目筛的样品 0.1000—0.5000g 或鲜样 1.000—5.000g 放入离心管中, 加 80% 酒精 10ml, 管口松塞一小塞子, 于 80—85℃ 水浴保温 30 分钟, 取出离心, 将上层清液倾入一个 50ml 烧杯中。用此法对残渣重复提取两次, 使糖提取完全。然后将此酒精溶液置于 85℃ 水浴上蒸发, 直至剩下 1—3ml 为止, 然后用水定容 100ml, 即为糖的待测液。

(2) 测定: 吸取待测液 2ml (注2) (糖浓度最适在 20—80ppm 之间) 放入试管中, 沿瓶壁缓缓注入蒽酮试剂 10ml, 小心摇动半分钟(注3), 放入沸水浴中加热 10 分钟(注4), 取出放入冷水中迅速冷却, 10 分钟显色稳定后进行比色, 用 1cm 光径比色杯, 用波长 620nm 读吸收值。在标准曲线上查得相应的糖浓度。

(3) 标准曲线的绘制: 吸取系列标准糖液各 2ml, 分别放入 5 只试管中, 按上述步骤同样显色后比色。以系列糖浓度为横座标, 吸收值为纵座标, 绘制标准曲线。

14-2.1.4.5 结果计算

$$\text{还原糖}\% = \frac{\text{查曲线得糖 ppm}}{\text{样品重量 g}} \times 100 \times 10^{-4}$$

式中: 10^{-4} ——为由 ppm 换算为%, 100——为定容体积。

14-2.1.4.6 注释

(注1) 为了避免样品中淀粉等的影响, 样品须用 80% 酒精提取。

(注2) 本比色要求含糖在 20—80ppm 范围内较适宜。若吸取的 2ml 待测液比色后不在此范围, 则可将样品与溶液体积改变, 重新测定。

(注3) 所有比色试管加蒽酮试剂后, 最好同时摇动, 然后同时置水浴中加热 10 分钟, 以免产生误差。

(注4) 亦有材料上指出此加热时间为 12 分钟。

14-2.2 水溶性糖总量的测定

14-2.2.1 酸水解铜还原直接滴定法 (HCl 转化)

14-2.2.1.1 原理 植物水溶性糖浸出液包括葡萄糖、果糖和蔗糖,蔗糖须经稀HCl水解生成转化糖(等量的葡萄糖和果糖)后,与原有的还原糖一起测定,即为水溶性总糖。

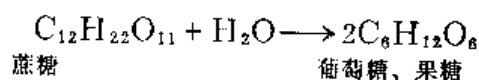
14-2.2.1.2 主要仪器 恒温电水浴锅。

14-2.2.1.3 试剂

(1) 6*N* HCl;

(2) 6*N* NaOH; (3) 其余同14-2.1.1.3。

14-2.2.1.4 操作步骤 吸取水溶性糖浸出液(见14-2.1.1.4) 50ml,于100ml容量瓶中,逐滴加入6*N*HCl 5ml,置90℃水浴锅中加热10分钟。冷却后,加酚酞指示剂2—3滴,以6*N*NaOH中和至刚现浅红色,加水定容。此时蔗糖等双糖已水解为还原糖,



将转化后的待测液装入滴定管中,滴定煮沸的斐林试剂,操作可见14-2.1.1.4。

14-2.2.1.5 结果计算

$$\text{水溶性总糖, \%} = \frac{G \times \text{分取倍数}}{V \times \text{样品重}} \times 100$$

式中: *G*——与10ml斐林试剂作用相当的还原糖(mg);

V——滴定时所用待测液体积(ml);

分取倍数——本操作为 $250 \times \frac{100}{50} = 500$ 。

14-2.2.2 铜还原——碘量法(HCl转化, Somogyi法测定)

14-2.2.2.1 原理 同上14-2.1.3Somogyi法。

14-2.2.2.2 主要仪器 恒温电水浴锅。

14-2.2.2.3 试剂

(1) 6*N*HCl;

(2) 6*N*NaOH;

(3) 其余同上14-2.1.3.2。

14-2.2.2.4 操作步骤 吸取水溶性糖待测液(见14-2.1.1.4)50ml,放入100ml容量瓶中,加6*N* HCl 5ml,放入90℃水浴中保温10分钟,冷却后加甲呈红2—3滴,用6*N* NaOH中和,加水定容。

吸取转化后糖待测液5ml(含糖0.5—2.5mg)放入25×200mm试管中,加5ml索姆吉试剂,其余同14-2.1.3.3操作步骤测定还原糖。

14-2.2.2.5 结果计算

$$\text{水溶性糖总量, \%} = \frac{\text{查表得还原糖毫克数}}{\text{吸取待测液中相当的样品毫克}} \times 100$$

14-2.3 糖料作物中蔗糖的测定

14-2.3.1 旋光法 蔗糖、葡萄糖、果糖等都具有旋光性，单独存在时都可以用旋光仪测定。如甘蔗、甜菜等作物所含的糖几乎全是蔗糖，用旋光法快速测定其含糖量，对于作物生育时期的管理和施肥，品种间品质的比较以及收获期糖分变化的研究等，都有重要的参考价值。

14-2.3.1.1 原理 旋光法测糖的原理是基于糖类分子具有不对称碳原子，可使通过的光的偏振面旋转。各种糖类都有其特定的比旋，例如蔗糖水溶液的比旋 $[\alpha]_D^{20}$ 是 +66.5，葡萄糖是 +52.8，果糖是 -92.0，麦芽糖是 +118 等。

比旋 $[\alpha]_D^{20}$ 是指 100ml 溶液中含有 100g 旋光性物质，通过液层厚度（即管长）1dm，温度 20℃ 时，钠光源（波长 589.3nm）偏振面所旋转的角度。因此当液层厚度为 1dm，旋光物质的浓度为每 100ml 中 C 克时，偏振光光面的旋转角度可用以下式表示：

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \times L \times \frac{C}{100}$$

因此 100ml 中旋光物质克数为：

$$C = \frac{100}{[\alpha]_D^{20} \times L} \alpha = K\alpha$$

式中 K 为常数，随旋光物质的种类和管长不同而改变。

蔗糖的 $[\alpha]_D^{20} = +66.5$ ，如将 L 固定为 2dm，则 $K = 0.75$ ，故 $C = 0.75\alpha$ 。

蔗糖的“规定当量”（26g）是国际上统一蔗糖旋光测定的规定。通常指 26g 蔗糖溶于 100ml 水中，温度为 17.5℃ 时的比重为 1.100，把它通过 2dm 旋光管时的旋光度规定为 100V。直接刻度 V 值的旋光仪就称为检糖计。检糖计的 1°V 表明相当于有 0.26 克蔗糖溶于 100ml 溶液中的浓度。若样品称重为 26g，制成糖溶液的体积为 100ml 时，则每 1°V 即表明样品含蔗糖 1%，用此测读非常方便。

一般旋光仪（刻度 360°）的度数可与检糖计（100°V）的 V 值互相换算。“规定当量”为 26g 的蔗糖溶于 100ml 水中，管长为 2dm 旋光角度。

$$\alpha = [\alpha]_D^{20} \times 1 \times \frac{C}{100} = +66.5^\circ \times 2 \times \frac{26}{100} = 34.62^\circ = 100^\circ V$$

即 $100^\circ V = 34.62^\circ$ ，故 $1^\circ V = 0.3462^\circ$

$$1^\circ = 2.8885^\circ V$$

由于 $1^\circ V = 0.26\text{g 蔗糖}/100\text{ml 溶液}$ ，故

$$1^\circ = 2.8885 \times 0.26 = 0.75 \text{ 克蔗糖}/100\text{ml 溶液}$$

$$\text{所以，样品中的蔗糖}\% = \frac{\alpha \times 0.75}{26} \times 100$$

式中 α 是一般旋光仪上读得的角度数。

14-2.3.1.2 主要仪器 旋光仪或检糖计，电动捣碎机。

14-2.3.1.3 试剂

(1) 碱性醋酸铅溶液: 称取 $60\text{g Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (三级) 和 PbO (三级) 20g 加 10ml 水研磨, 放入蒸发皿中, 盖上表面皿, 在沸水浴上加热至原黄色变白或紫白色, 然后边搅边加水 190ml , 冷却后倒入瓶中澄清, 过滤后密封保存。

(2) 饱和 Na_2CO_3 (三级)。

(3) 1% 酚酞指示剂。

14-2.3.1.4 操作步骤 选择代表性样品, 按纵横剖面均匀切细。称取平均样品 26g , 放在研钵中加 $2-3\text{g}$ 纯石英砂, 研磨成糊状后, 用约 80ml 水洗入 100ml 容量瓶中。在 80°C 水浴上加热 30 分钟, 并不时摇动以促进糖分浸出。稍冷后滴加 $1-5\text{ml}$ 碱性醋酸铅沉淀蛋白质。过多的铅盐应滴定饱和 Na_2SO_4 除去, 然后加水至刻度。若液面有泡沫可加 $1-2$ 乙醚排除。摇匀后放置澄清或过滤得澄清的待测液。

先用清亮的待测液洗旋光管 $2-3$ 次, 然后将溶液装满管中, 使管口液体呈一凸起, 将活动的圆玻璃片与旋光管垂直方向插入盖上, 如此可避免留有气泡。将管盖扭紧, 检查管中是否有气泡。然后测读旋光仪上的旋光度或检糖计上的 $^\circ\text{V}$, 取三次测读的平均数。

14-2.3.1.5 结果计算

$$\text{蔗糖}\% = \frac{\alpha \times 0.75}{26} \times 100$$

式中: α ——旋光仪上读得的角度;

检糖计读得的 $^\circ\text{V}$ 即为样品的蔗糖%。

14-2.3.2 蔗糖的计算法 由水溶性总糖量和还原糖测定, 计算得样品中蔗糖的含量:

$$\text{蔗糖}\% = (\text{水溶性总糖}\% - \text{还原糖}\%) \times 0.95$$

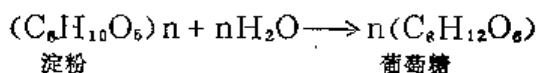
14-3 淀粉的测定

淀粉是由葡萄糖聚合成的高分子化合物。淀粉在酶或酸的作用下又水解成葡萄糖, 这是淀粉经酶或酸水解后测定还原糖计算淀粉含量的理论基础。另外淀粉经分散和酸解后具有一定的旋光性, 则是旋光法测定淀粉含量的基础。本节除介绍经典的酶水解、酸水解而后测还原糖的方法外, 还推荐谷物种子粗淀粉测定的国家颁标准法——旋光法和薯类淀粉含量的比重法。

14-3.1 谷物中淀粉的测定

14-3.1.1 HCl 水解—铜还原直接滴定法

14-3.1.1.1 原理 淀粉在稀酸 ($1\%\text{HCl}$) 的作用下, 水解为糊精和麦芽糖, 最后都转化成葡萄糖;



然后用测定还原糖法测定葡萄糖，再推算出淀粉的含量。

此法优点是分析步骤简单，沸水浴中水解时间约 3—4 小时可完成，所以采用较普遍。但其缺点是在酸水解淀粉的同时，谷物中的半纤维素和多缩戊糖也随之水解，这样使测定结果产生正误差。

14-3.1.1.2 主要仪器 恒温电水浴锅，电热烘箱。

14-3.1.1.3 试剂

(1) 1% HCl: 23ml 浓 HCl (二级) 加水至 1L。

(2) 10% NaOH。

(3) 10% 中性醋酸铅: 称取 100g Pb(OAc)₂ 溶于 1L 水中，过滤。

(4) 甲基红指示剂。

(5) I₂-KI 溶液: 称取 2g KI 溶于 5ml 水中，加入 1g I₂，加水至 1L，保存于棕色瓶中。

其余同 14-2.1.1.3。

14-3.1.1.4 操作步骤 称取风干磨细通过 60 目筛的样品 1.×××—2.0×××g (如系含脂肪高的样品，须先脱脂)，放入 250ml 三角瓶中，加入 1% HCl 150ml，用具有长玻管的塞子塞紧(注1)，在沸水浴中加热(也可放入 105℃ 烘箱中代替)，加热过程中须常常摇动，并注意三角瓶的液面浸入沸水中，同时切勿使三角瓶直接接触水浴锅底，以免跳动或样品焦化。经过 3—4 小时后，取出试样少许，检查是否水解完毕。具体作法如下：用玻棒或皮头吸管吸少许带固体颗粒的悬液，放在白瓷板上，加 1 滴 KI—I₂ 溶液，如固体不显蓝色，红色或紫色，说明水解已完毕。所取溶液须无损地倒回三角瓶中，并用少量水冲洗滴管，洗液全部收集在三角瓶中(也可于玻片上用低倍显微镜下观察颜色)。如水解不完全，应继续加热半小时后再进行检查，直到水解完全为止。

水解结束后，冷至室温，加入甲基红 3—4 滴，用 10% NaOH 中和至微黄色为度(注2)。然后逐滴加入 10% 中性 Pb(OAc)₂ 约 5—10ml，以沉淀蛋白质。静置片刻，待上部溶液澄清后，再加入几滴 Pb(OAc)₂ 溶液，检查蛋白质是否沉淀完全。继续滴加 Pb(OAc)₂ 溶液直至无白色絮状沉淀产生为止(注3)。

将水解液过滤入 250ml 容量瓶中，用水洗涤三角瓶和沉淀数次，滤液全部收集于容量瓶中，加水定容。

用吸管吸取 50ml 清液于 100ml 容量瓶中，逐滴加入 5—7ml 饱和 Na₂SO₄ 溶液以除去过量的醋酸铅(注4)，至不再产生白色 PbSO₄ 沉淀为止，加水定容后过滤。此即由淀粉水解而得到的葡萄糖溶液。

然后将此淀粉水解完毕的葡萄糖待测液装入 50ml 滴定管中，按 14-2.1.1.4 操作步骤中“约测”“准确测定”测定还原糖的量。

14-3.1.1.5 结果计算

$$\text{淀粉, \%} = \frac{\text{测得葡萄糖(mg)} \times \text{分取倍数}}{\text{样品重 (mg)}} \times 0.9 \times 100$$

式中, 0.9——淀粉单元的式量为 162.1, 葡萄糖的分子量为 180.1, 两者之比为 0.9。

分取倍数——此操作中为 $\frac{250}{50} \times 100 = 500$

14-3.1.1.6 注释

(注1) 具有长约50—60cm玻管塞子, 为使溶液浓度在加热过程中不致改变。加热蒸发的水, 可由空气冷凝后滴回瓶中。

(注2) 此处注意勿加入过量的碱, 因单糖在碱性溶液中易分解。且在加入 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 沉淀蛋白质时会形成糖的铅盐沉淀。

(注3) 注意在近中性溶液中, 也可能产生氢氧化铅的白色沉淀, 必须与微带黄色或白色的絮状、较轻、悬浮在溶液中的蛋白质沉淀区分开。 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 沉淀则较细、较重, 能迅速地沉淀下来。

(注4) 过量的 $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ 对下步测定有碍, 必须除去。但如不立即测定还原糖, 则可暂不除去铅, 因为铅离子可以防腐。

14-3.1.2 酶水解—氰化盐碘量法

14-3.1.2.1 原理 上述酸水解过程中半纤维素等也被水解, 将使淀粉的测定结果产生正误差, 这对于淀粉含量较少而半纤维素含量较多的样品影响更大。草本植物(牧草等)的茎、叶中有较多的半纤维素; 种子的淀粉含量虽高, 但也有些五碳聚糖可被酸水解, 所以若须取得精确结果, 最好采用酶水解法。

用淀粉酶水解淀粉可得准确的结果, 因为淀粉酶有严格的选择性, 它只水解淀粉而不水解其他成分。酶将淀粉水解为麦芽糖及糊精, 再经酸水解最后也都水解成葡萄糖。测定所得葡萄糖量, 就可计算淀粉含量。

14-3.1.2.2 主要仪器 恒温箱(保温 60°C 以下解卵器)。

14-3.1.2.3 试剂

(1) 20% NaOH 。

(2) 甲苯。

(3) 淀粉酶。

(4) 20—25% HCl ; 浓 HCl 696ml 加水至 1 升。

(5) 磷酸盐缓冲溶液: 称取 11.876g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 1L 水中。另称取 KH_2PO_4 9.079g 溶于另 1L 水中。然后取 Na_2HPO_4 溶液 300ml 与 KH_2PO_4 700ml 混合即可。

14-3.1.2.4 操作步骤 称取风干磨细并通过 60 目筛的样品 $1. \times \times \times - 2.0 \times \times \text{g}$ 于 250ml 三角瓶中, 加少量冷水使样品湿润, 迅速加入约 100ml 热水, 并置于沸水浴中加热 1

小时,使淀粉完全胶化。胶化时淀粉粒的外膜破裂,水能透入淀粉粒的内部,这时淀粉溶解,淀粉膨胀,形成浆状溶液。

1小时后取出三角瓶,冷却至约50—55℃(注1)加入0.03—0.05g淀粉酶。此淀粉酶须事先加3—5ml水用玻棒研磨,然后再加入,使它容易与溶液混合;否则淀粉酶干粉可能粘于三角瓶的内壁,或在液面上形成小块,从而减弱了淀粉酶的作用。加入淀粉酶后,立即加入磷酸盐缓冲溶液10ml,甲苯5滴,用软木塞塞紧,然后将三角瓶放置于45—55℃恒温箱中保温2昼夜或更长(注2)。

保温二昼夜后,取出少量试液,放在载玻片上,加2滴 I_2-KI 溶液,用显微镜检查是否还有淀粉粒。若淀粉尚未完全糖化,应将溶液重新煮沸,冷却至50—55℃,再加入淀粉酶及甲苯,加塞后继续在恒温箱中水解。

糖化结束后,将溶液冷却,洗入250ml容量瓶中,滴加中性 $Pb(OAc)_2$ 3—7ml以沉淀蛋白质,放置稍澄清后,再试加 $Pb(OAc)_2$ 至无絮状沉淀为止。加水定容,混匀后过滤。

取滤液100ml于250ml三角瓶中,加20% HCl 100ml(注3),放入沸水浴中3小时,塞以带有空气冷凝管的塞子,使淀粉经酶水解生成的糊精和麦芽糖再经酸水解为葡萄糖(注4)。

3小时后将内容物放冷,用20% $NaOH$ 中和至红色石蕊试纸变为蓝色为止(约须10ml $NaOH$)。将已中和糖液洗入250ml容量瓶中,加饱和 Na_2SO_4 去除多余的 Pb ,加水定容,过滤得清液。

吸取此清液5ml(注5)入125ml三角瓶中,加水至20ml,准确加入0.05N $K_3Fe(CN)_6$ 标准液10ml,按14-2.1(1)(b)测定还原糖量。

14-3.1.2.5 结果计算

$$\text{淀粉}\% = \frac{\text{查表得葡萄糖 (mg)}}{\text{样本重 (mg)}} \times \text{分取倍数} \times 100 \times 0.9$$

式中:

$$\text{分取倍数} = \frac{250}{100} \times \frac{250}{5} = 125$$

14-3.1.2.6 注释

(注1) 温度高于55℃,若到70—75℃,酶活性将大大降低,或是完全失去作用,因此保温温度必须严格控制。

(注2) 保温时间依样品种类而异,有的样品如马铃薯淀粉的酶水解可延至5昼夜。

(注3) 加入20% HCl 10ml,为使溶液最后达2% HCl 酸度。也可用其它浓度如25% HCl 调节。

(注4) 据美国公职分析化学协会方法,淀粉测定的酶水解方法中,可仅用酶水解样品6小时,即可将蔗糖、麦芽糖、乳糖和纤维二糖等完全水解为还原糖。即不再经酸水解的步骤,而直接用酶水解液测定还原糖即可。详见《农业分析方法》国外标准译文集第51—53页。

(注5) 要求吸此5ml糖液含糖量在本氧化盐碘量法范围内,即含糖0.05—3mg/ml为宜。可按样品含量调节称样量及分取倍数。

14-3.1.3 $CaCl_2-HOAc$ 浸提——旋光法

14-3.1.3.1 原理 淀粉用 $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 为分散和液化剂，在一定的酸度和加热条件下，使淀粉溶解并部分酸解，生成一定的水解产物，具有一定的旋光性，可用旋光计测定。用此法时，各种淀粉的水解产物的比旋指定为203。

14-3.1.3.2 主要仪器 旋光仪；电热恒温甘油浴锅（ $\pm 1^\circ\text{C}$ ）。

14-3.1.3.3 试剂

(1) $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 溶液：称取 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ （二级）500g溶解于600ml水中，过滤至澄清为止。在 20°C 条件下用波美比重计测定调节其比重为 1.3 ± 0.02 。再滴加冰醋酸（二级）用pH计测定其pH值为 2.3 ± 0.05 （注1）（每1000ml溶液约加冰醋酸2ml）。

(2) 30%硫酸锌溶液：称取 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ （二级）30g，加水溶解后稀释至100ml。

(3) 15%亚铁氰化钾溶液：称取 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （二级）15g，用水溶解后稀释至100ml。

14-3.1.3.4 操作步骤 称取风干磨细并已通过60目筛样2.50g放入250ml三角瓶中，加入10ml $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 溶液和几粒玻璃珠或大粒石英砂，轻轻摇匀，勿让样品粘在瓶底（注2）。再用50ml $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 溶液沿瓶壁淋洗附着在瓶壁上的样品，盖上小漏斗，放在 $119^\circ \pm 1^\circ\text{C}$ 恒温甘油浴中，要求在5分钟内达到所需温度（注3），继续恒温加热25分钟。在加热过程中不要搅拌，使其自然分散水解。煮沸完毕立即取出，置于流水冷却槽中充分冷却。然后约用30ml水分次冲洗内容物转入100ml容量瓶中，加1ml30% ZnSO_4 溶液，充分摇匀后再加1ml15% $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液，再摇匀（注4）。若有气泡可加无水乙醇消除，用水定容，过滤，弃去初滤液15—20ml。

测定前先用 $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 空白液调整旋光仪零点，再将滤得清亮液装满旋光管，在 20°C 下测定旋光度。

14-3.1.3.5 结果计算

$$\text{淀粉}\% = \frac{\alpha \times 100}{W \times L \times 203} \times 100$$

式中： α ——旋光度读数；

W ——样品重（g）；

100——为指100ml中旋光物质的重量；

L ——旋光管长（dm）；

203——淀粉的比旋。

谷物种子粗淀粉两个平行测定结果的相对误差不得大于1%，即二个平行旋光读值约不大于0.07度。

14-3.1.3.6 注释

（注1） $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 溶液的酸度必须准确地用酸度计调节至pH2.3，若 $\text{pH} > 2.5$ ，易使分散液粘稠，难于过滤；若 $\text{pH} < 2.3$ ，易使引起淀粉进一步水解而降低比旋。

(注2) $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 溶液应在放入甘油浴前约 5 分钟时才加入, 以防样品粘附瓶底, 影响分散效果。

(注3) $\text{CaCl}_2\text{—HOAc}$ 溶液的沸点为 $118\text{—}120^\circ\text{C}$, 当甘油浴的温度升至 $119 \pm 1^\circ\text{C}$ 时, 瓶中溶液开始微沸, 因此可根据瓶中液体沸腾程度, 进一步校准控温仪的温度。

(注4) 此中加 ZnSO_4 为沉淀样品中蛋白质, 以获得澄清溶液; 而加 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 则为沉淀掉过多锌盐的干扰。

14-3.2 植物样品中少量淀粉的测定——蒽酮法

14-3.2.1 原理 蔬菜和果品中以及植株茎叶中含淀粉量较少, 不宜采用含有大量淀粉的谷物类水解淀粉的方法, 则宜用本方法。即用较稀的 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 在高压锅 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下水解淀粉。然后用半微量或微量法测定由淀粉水解得到的糖分, 再由测得糖分量乘以 0.9 后得淀粉含量。

14-3.2.2 主要仪器 高压锅。

14-3.2.3 试剂

(1) $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 溶液, 取 28ml 浓 H_2SO_4 (二级) 加入 900ml 水中, 冷却后稀至 1L。

(2) 20% 醋酸铅溶液 (二级)。

(3) 10% Na_2SO_4 溶液 (二级)。

14-3.2.4 操作步骤 称取风干磨碎并通过 60 目筛样品 $5. \times \times \text{—} 10. \times \times \text{g}$ 或新鲜样品 10—20g, 放入 250ml 三角瓶中, 加 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 100ml, 在高压锅中 ($1\text{kg}/\text{cm}^2$) 水解 15 分钟, 降压后取出冷却, 同时检验水解是否完全。用碱液中和, 滴加 20% 醋酸铅 10—20ml 使蛋白质沉淀, 再加 10% Na_2SO_4 沉淀多余的铅。移入 250ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀, 过滤。

吸取此滤液用蒽酮法测定其还原糖量。即可吸取滤液 2ml 放入试管中, 沿瓶壁缓缓注入蒽酮试剂 10ml, 小心摇动半分钟, 放入沸水浴中加热 10 分钟, 取出放入冷水中迅速冷却, 10 分钟后稳定进行比色, 用 1cm 光径比色杯及波长 620nm 读取吸收值。在系列标准曲线上查得相应的糖浓度。

另取一份样品进行样品中水溶性总糖的测定, 由样品用 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 水解所得淀粉中扣除水溶性总糖量, 才是样品中淀粉含量。水溶性总糖的测定可见 14-2.1.4 一节。

14-3.2.5 结果计算

淀粉% = 水解后的总糖 (以葡萄糖计) % - 水溶性总糖 (以葡萄糖计) % $\times 0.9$

式中: 0.9——为由还原糖化为淀粉的系数。

14-3.3 薯块中淀粉的测定——比重法

14-3.3.1 原理 马铃薯块茎中的淀粉含量与其比重有正相关性, 故可利用测定块茎的比重, 查表 14—5 求得马铃薯的淀粉含量。马铃薯的比重可由其在空气中和在水中称重之差求得。本法的优点是快速简便, 所要求的设备简单, 也无需使用药品, 但精确度差。

14-3.3.2 主要仪器 铁丝网篮；台钩秤。

14-3.3.3 操作步骤 选取不同形状、不同大小、具有代表性的新鲜马铃薯块茎 20kg，洗净后风干，然后准确称取 5kg；装入已知重量的铁丝网篮中，再连同铁丝网篮浸入水中重新称重，记录其公斤数为 W_w 。

14-3.3.4 结果计算

$$\text{马铃薯比重} = \frac{\text{重量}}{\text{体积}} = \frac{W_a}{W_a - W_w}$$

式中： W_a ——为马铃薯在空气中重量 (kg)；

W_w ——为马铃薯在水中重量 (kg)；

$W_a - W_w$ ——为马铃薯块茎在水中失重 (kg)，在数值上等于块茎的体积 (l)。

将求得的比重在表 14—5 查得淀粉%。

举例：设马铃薯在空气中重为 5kg，在水中重为 0.6kg，则马铃薯的比重 $= \frac{5}{5 - 0.6} = 1.136$ 。

表 14—5 马铃薯块茎比重与淀粉%含量 (鲜重)

比 重	淀 粉 (%)	比 重	淀 粉 (%)	比 重	淀 粉 (%)
1.080	13.9	1.107	19.7	1.134	25.3
1.081	14.1	1.108	19.9	1.135	25.7
1.082	14.3	1.109	20.1	1.136	25.9
1.083	14.5	1.110	20.3	1.137	26.1
1.084	14.7	1.111	20.5	1.138	26.3
1.085	14.9	1.112	20.7	1.139	26.5
1.086	15.1	1.113	20.9	1.140	26.7
1.087	15.4	1.114	21.1	1.141	27.0
1.088	15.6	1.115	21.4	1.142	27.2
1.089	15.8	1.116	21.6	1.143	27.4
1.090	16.0	1.117	21.8	1.144	27.6
1.091	16.2	1.118	22.0	1.145	27.8
1.092	16.4	1.119	22.2	1.146	28.0
1.093	16.6	1.120	22.3	1.147	28.3
1.094	16.9	1.121	22.7	1.148	28.5
1.095	17.1	1.122	22.9	1.149	28.7
1.096	17.3	1.123	23.1	1.150	28.9
1.097	17.5	1.124	23.2	1.151	29.0
1.098	17.7	1.125	23.6	1.152	29.3
1.099	17.9	1.126	23.7	1.153	29.6
1.100	18.2	1.127	24.0	1.154	29.8
1.101	18.4	1.128	24.2	1.155	30.0
1.102	18.6	1.129	24.4	1.156	30.2
1.103	18.8	1.130	24.6	1.157	30.4
1.104	19.0	1.131	24.8	1.158	30.6
1.105	19.2	1.132	25.0		
1.106	19.4	1.133	25.2	1.159	30.8

即可由表 14-5 查得比重为 1.136 时, 淀粉含量为 25.9%。

14-4 粗纤维的测定

14-4.1 酸碱洗涤法

14-4.1.1 原理 将样本用酸、碱水解, 酸可将样本中的淀粉、果胶质和部分半纤维素水解后除去。碱可以除去蛋白质、脂肪及部分半纤维素和木质素。最后将得到的残渣烘干、称重。再经灰化后减去灰分重, 即得粗纤维重。经研究证明在酸碱水解时, 尚残留有 20% 左右的半纤维素和 10—50% 的木质素; 另外纤维素也可被除去 20—25%, 因而, 此测定值除纤维素外, 尚有部分其它碳水化合物, 故称为“粗纤维素”。

14-4.1.2 主要仪器 粗纤维测定用的回流装置, 古氏坩埚 25ml; 吸滤瓶; 抽滤用长颈漏斗; 马福炉; 电热干燥烘箱。

14-4.1.3 试剂

(1) 1.25% 硫酸溶液 ($0.255N \pm 0.005N$): 取浓硫酸 (二级, 比重 1.84) 75ml, 加水稀释至 1L, 再稀释 10 倍。用硼砂标定, 根据标得的浓度, 调为 12.5%。用前准确稀释 10 倍即得 1.25% H_2SO_4 。

(2) 1.25% 氢氧化钠 ($0.312 \pm 0.005N$): 称取 125g NaOH (二级) 溶解于 1000ml 水中, 再稀释 10 倍。用标准酸标定后, 调节浓度恰为 12.5%, 用前稀释 10 倍即得 1.25% NaOH。

(3) 95% 酒精 (二级)。

(4) 无水乙醚 (二级)。

14-4.1.4 操作步骤 称取风干粉碎通过 20 目筛孔样品 $2. \times \times \times g$ (脂肪含量大于 1% 时, 应先脱脂) 放入 600ml 高型烧杯中, 加入刚煮沸的 1.25% H_2SO_4 200ml (注), 立即加热, 使于一分钟内微沸, 并在烧杯上放置冷凝器, 以保持溶液浓度不变 (也可用 300ml 三角瓶代替烧杯, 而塞以具长玻璃管的橡胶塞), 准确微沸 30 分钟, 此时应见有大量气泡上升, 而液面翻滚平稳。然后从电炉上取下, 将杯壁上附着的残渣用热水洗入杯内, 以扎有 200 目尼龙筛绢的抽滤管抽滤, 在 10 分钟内抽尽酸液, 再用热水洗涤残渣至中性, 即蓝色石蕊不变红为止, 继续将洗液抽净。

将附着在抽滤管尼龙筛绢上的残渣用热的 1.25% NaOH 溶液洗入原烧杯中, 另加已刚煮沸的 1.25% NaOH 至 200ml, 一分钟内使煮沸, 同上微沸 30 分钟后取下。将杯壁附着的残渣用水冲入杯中, 并于 10 分钟内将碱液抽滤净, 以热水充分洗涤至中性, 即红色石蕊不变蓝为止。

用洗瓶将抽滤管上的残渣洗入烧杯中, 然后将烧杯内的全部残渣转移到铺有石棉的古氏坩埚里, 在吸滤瓶上抽尽水分, 用酒精洗三次, 每次约 20ml, 再用乙醚洗三次 (样品经脱脂的则不必用乙醚洗), 每次约 20ml, 将乙醚蒸发后, 放入 130℃ 烘箱中烘 2 小时,

取出置干燥器中冷却半小时称重。然后将坩埚在 550℃ 马福炉中灼烧半小时，同上冷却后称重。

在测定样品同时，另取样品作水分测定。

14-4.1.5 结果计算

$$\text{粗纤维}\% = \frac{W_1 - W_2}{W_0} \times 100 \times H$$

式中， W_1 ——古氏坩埚重 + 纤维重 + 灰分重 (g)；

W_2 ——古氏坩埚重 + 灰分重 (g)；

W_0 ——样品重 (g)；

H ——样品的水分系数。

14-4.1.6 注释

(注) 根据谷物中粗纤维测定标准化研究协作组的研究，可采用 3.14% 的 H_2SO_4 和 NaOH 代替过去习用的 1.25% 的浓度，加热时间则可由原 30 分钟减为 8 分钟，所得结果相似，并经 t 检验属不显著。如此可大大缩短操作时间。

14-4.2 酸洗涤重量法

14-4.2.1 原理 季铵盐，例如十六烷基三甲基溴化铵（简称 CTAB），是一种表面活性剂，在 1.00N H_2SO_4 溶液中加热煮沸，能有效地使植物样品中蛋白质、多糖、核酸等成分水解、湿润、乳化、分散，而纤维素及木质素则很少变化。酸洗涤剂法就是利用这个原理。即将样品用 2% CTAB 的 1.00N H_2SO_4 溶液（酸洗涤剂）煮沸 1 小时，过滤，洗净酸液后烘干，由残渣重计算粗纤维（酸-洗涤剂纤维）%。

本法适用于谷物、饲料、牧草、果蔬等植物茎秆、叶、果实以及测定粗脂肪后的任何样品中粗纤维的测定。

14-4.2.2 主要仪器 一般的回流装置，或其他测粗纤维常规仪器，玻璃过滤坩埚（1 号 50ml 硬质玻璃坩埚式滤器）；真空泵抽滤装置。

14-4.2.3 试剂

酸洗涤剂溶液：称取 20.00g 十六烷基三甲基溴化铵（三级）加到已标定过的 1L 1.00N H_2SO_4 溶液中，摇动，使之溶解。

14-4.2.4 操作步骤 称取风干磨细通过 1mm 筛的样品或相当量的新鲜样品，放入回流装置的容器中，加入 100ml 酸洗涤剂溶液。加热，须使在 5—10 分钟内煮沸。刚开始沸腾时起计时，回流 60 分钟。注意调节加热温度，使整个回流过程始终维持微沸状态。

取下容器，转动内容物，用已知重量 (W_1) 的玻璃坩埚式滤器减压抽滤。过滤时，真空泵或水抽气泵的负压开始时小一些，需要时再加大，以免残渣堵塞滤器的孔隙，影响抽滤效率。也可先用倾泻法过滤，在洗净酸液后再将残渣移入滤器中。

停止减压,用玻棒将滤器中残渣搅散,加入90—100℃的热水至滤器高约2/3处,搅拌并浸泡15—30秒钟,再减压抽滤,将水抽干。重复水洗,仔细冲洗滤器的内壁,至酸洗涤剂洗净为止。用丙酮再洗涤滤器两、三次,直至滤出液呈无色为止。抽干滤渣中的丙酮,放入100℃鼓风式干燥箱中干燥3小时,冷却后称重(W_2)。

14-4.2.5 结果计算

$$\text{粗纤维(酸洗涤剂纤维)\%} = \frac{W_2 - W_1}{\text{烘干样品重(g)}} \times 100$$

式中, W_1 ——玻璃坩埚式滤器重(g);

W_2 ——粗纤维及滤器重(g)。

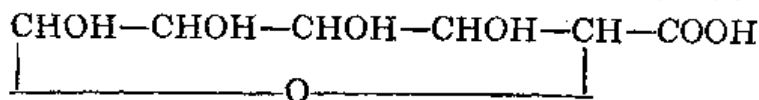
两次平行测定结果允许差:

样品中酸洗涤剂纤维%	<5	5—25	>25
允许差 %	0.5	1	2

14-5 果胶物质的测定——重量法

14-5.1 原 理

果胶质是碳水化合物的衍生物,它是由多数的半乳糖醛酸单位以糖甙键彼此相连而组成的高分子聚合物。果胶质分子的主要组成部分半乳糖醛酸结构如下:



各种果胶质的分子量为50000至300000。

测定的原理是利用果胶钙不溶于水的特性。先使果胶质从样品中提取出来,再加氯化钙使成果胶酸钙沉淀,测定重量并换算成果胶质%。

14-5.2 主要仪器

古氏坩埚及抽滤装置。

14-5.3 试 剂

- (1) 1*N*醋酸(二级)溶液:取58.3ml冰乙酸加水至1L。
- (2) 2*N*氯化钙溶液:取111.2g无水CaCl₂(二级)溶解后加水成500ml。
- (3) 0.1*N*氢氧化钠溶液:称取4gNaOH(二级)加水溶解成1L。

14-5.4 操作步骤

称取新鲜样品30.××—50.××g(干样5.××—10.××g)于250ml烧杯中,加150ml水,加热煮沸1小时(应不时搅拌并加水补充蒸发损失)。冷却,移入250ml容量瓶

中，加水至刻度，摇匀。用古氏坩埚抽滤。吸取滤液 25ml 于 500ml 烧杯中，加 0.1N NaOH 溶液 100ml，放置半小时，加入 50ml 1N HOAc 溶液。5 分钟后加入 50ml 2N CaCl_2 溶液，放置 1 小时。加热沸腾 5 分钟后，立即用已烘干至恒重的滤纸过滤，用热水洗涤至无氯根为止（用 AgNO_3 检查无白色沉淀）。然后把带滤渣的滤纸放在预先烘干至恒重的称瓶内，置 105℃ 烘箱中烘至恒重。

14-5.5 结果计算

$$\text{果胶质, \%} = \frac{G \times 0.9235}{W} \times \frac{250}{25} \times 100$$

式中：G——滤渣重量 (g)；

0.9235——果胶钙换算为果胶质的系数；

W——为样品重 (g)；

$\frac{250}{25}$ ——为分取倍数。

第十五章 籽粒中脂肪的测定

15-1 概 述

各种作物的含油量依作物种类、品种特性、栽培条件及成熟程度而有变动，见表15—1。

表 15—1 各种作物的种子、种仁中油的含量（干重%）

植 物	部 位	含 油 量	植 物	部 位	含 油 量
向日葵	种 子	23.5—45.0	水稻	谷 粒	1.3—2.4
	种 仁	40.0—67.8	小麦	谷 粒	1.6—2.6
棉花	种 子	17.2—28.3	大麦	谷 粒	1.7—4.6
	种 仁	31.5—44.5	燕麦	谷 粒	1.6—2.8
蓖麻	种 子	45.1—58.5	燕 麦	谷 粒	3.5—8.0
	种 仁	50.7—72.0	玉米	谷 粒	3.0—9.0
大豆	种 子	18.0—25.0	小米	谷 粒	3.1—3.9
菜子	种 子	43.4—48.7	豌豆	种 子	0.7—1.9
芝麻	种 子	34.0—49.5	扁 豆	种 子	0.7—3.7
亚麻	种 子	46.2—61.0	苕 子	种 子	0.6—2.1
芥菜	种 子	32.9—39.8	苜 蓿	种 子	14.0—28.0
花生	种 仁	35.0—46.0	苕 草	种 子	10.0—28.0
核桃和大榛子	种 仁	40.2—60.7			24.3—36.9
桐 油	种 仁	60.0—74.0			
板栗	种 仁	47.8—68.9			
		4.5			

摘自A. H. 耶尔马柯夫等著“植物生物化学研究法”。

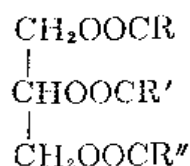
不同作物种子的含油量相差很大，即同一作物的不同品种中差异也很大，如大豆种子的含油量变动在 10—25%，一般约在 15—18%。许多研究指出，磷肥对提高植物含油量有良好的作用。

脂肪在籽粒中的分布是不均匀的，大多含于糊粉层（有时称脂肪层）的细胞和胚组织中（表15—2），而胚乳中的脂肪含量不超过1%。

表 15—2 谷类作物籽粒的净胚中的脂肪含量（干重%）

胚	脂 肪 含 量 (%)	胚	脂 肪 含 量 (%)
小 麦	14.25	燕 麦	25.71
黑 麦	12.37	玉 米	32.94
大 麦	22.42		

脂肪为甘油的三个羟基和脂肪酸化合而形成的复杂的甘油脂，其结构形式如下：



式中R代表相同或不同的脂肪酸根。

油脂不溶于水，但能溶于乙醚（沸点35℃）、石油醚（30—60℃）、二硫化碳（46.3℃）、丙酮（56.5℃）、四氯化碳（70℃）、三氯甲烷（61℃）、苯（80℃）等有机溶剂，因此可以用这些有机溶剂将植物样品中的油脂浸提出来，然后加热赶去溶剂即可求得油脂%。

常用来测定脂肪的溶剂为无水乙醚及石油醚，因其有低沸点的优点，便于提取。但又有易着火爆炸等缺点，测定时务须严防着火爆炸。

这些溶剂除提取出脂肪外（指甘油酸脂），也能提出“类脂肪”，亦即溶于以上溶剂中的其它脂溶性物质，如磷脂、高级醇、色素、蜡以及脂肪酸等，故称之为“粗脂肪”。一般提取出来的主要是游离态脂肪，结合态脂肪的提取尚须经过酒精或盐酸水解。一般在农业上只浸提游离态脂肪即可，因此在测定时须注意，浸提用的仪器、溶剂和样品中都不含有水分，因为少量水的存在可能引起结合脂的水解，从而使结果偏高；同时水分又是糖等水溶性物质的溶剂，也将使粗脂肪的结果偏高。样品的烘干最好在惰性气体下进行，以避免不饱和脂肪酸的氧化，而脂肪氧化物（过氧脂质）是不易溶物，将使测定结果降低。

一般浸提测定的方法可分为二种：一种为使用索氏浸提器，最后称量油重的“油重法”；另一种为用YG-2型脂肪浸提器，称量提取油后残渣的“残余法”。当分析大批样品时，以用残余法较方便。

15-2 粗脂肪的测定

测脂肪样品 + 溶剂 = 溶剂·油脂

↓ 去溶剂
油脂称重（油重法）

测脂肪样品重量 - 去油样品重量 = 油脂重量（残余法）

15-2.1 油重法（索氏提取法）

15-2.1.1 原理 油重法的原理是将样品置索氏脂肪抽提器中，反复经乙醚（或其他脂溶剂）抽提，使脂肪完全溶解于溶剂中，然后加热除去溶剂，称重，即可算出样品中粗脂肪百分含量。由于样品中类脂物质亦溶解于此溶剂中，故称“粗脂肪”。

本法适用于测定油料作物种子的粗脂肪含量，也是国际标准推荐法，仲裁时以此油重法为准。本法所得结果准确、稳定，其缺点是费时，一般须10小时以上，而且一套仪器只

能测定一个样品，不适于大批样品的分析。最近瑞典 Tecator 公司设计的密闭式抽提器，已可大大提高效率，但仪器较昂贵。

15-2.1.2 主要仪器

- (1) 分析天平：感量 0.0001g。
- (2) 粉碎机、研钵、切片机。
- (3) 电热式恒温水浴：6 或 8 孔式。
- (4) 烘箱。
- (5) 滤纸筒：直径 22mm，长 100mm。
- (6) 装有变色硅胶的干燥器。
- (7) 索氏脂肪抽提器（图 15—1）或 Tecator 公司脂肪抽提器。

15-2.1.3 试剂 无水乙醚：化学纯。

15-2.1.4 操作步骤

(1) 样品的选取和制备：选取有代表性的油料种子，拣出杂质，按四分法缩减取样。

小粒种子，如芝麻、油菜等，取样量不得少于 25g；大粒种子如大豆、花生仁等，取样量不得少于 30g。大豆经 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘干 1 小时后粉碎，并通过 40 目筛；花生仁切碎。带壳油料种子，如花生果、蓖麻籽、向日葵籽等，需将壳与籽粒分开，分别称重，计算出仁率。然后测定籽粒的油分。

制备完毕，立即混合均匀，装入磨口瓶中备用。

(2) 研磨与称样：称取备用试样 2—4g 两份（含油 0.7—1.0g），准确至 0.001g。置 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中，干燥 1 小时，取出，放入干燥器内冷却至室温。同时测试样的水分。

将试样在研钵内研细，必要时可加适量纯石英砂研磨，用牛角勺将研细的试样移入已干燥的滤纸筒内，取少量脱脂棉蘸乙醚擦净研钵、研杆和牛角勺上的样品和油迹，一并投入滤纸筒内（大豆已预先烘干粉碎，可直接称样装筒），在试样面层塞以脱脂棉，以防样品损失，将滤纸筒投入抽提管内。每个抽提器只放一个单样。

(3) 在装有 2—3 粒浮石并已烘至恒重的洁净的抽提瓶内，加入约瓶体积 1/2 的无水乙醚，把抽提器各部分连接起来，连接好冷凝水流，调节水浴温度，使冷凝下滴的乙醚速度为 180 滴/分（水浴温度约在 $75-80^\circ\text{C}$ 。（注）谷物、大豆样品抽提 8 小时，一般油料抽提 10 小时，有些含油量很高的油料种子，应延长抽提时间，直到抽提管内的乙醚用滤纸试验无油迹时为止。

(4) 抽提完毕后，从抽提管中取出滤纸筒，再连接好抽提器，在水浴上蒸馏回收抽提瓶中的乙醚。然后取出抽提瓶，在沸水浴上蒸去残余的乙醚。

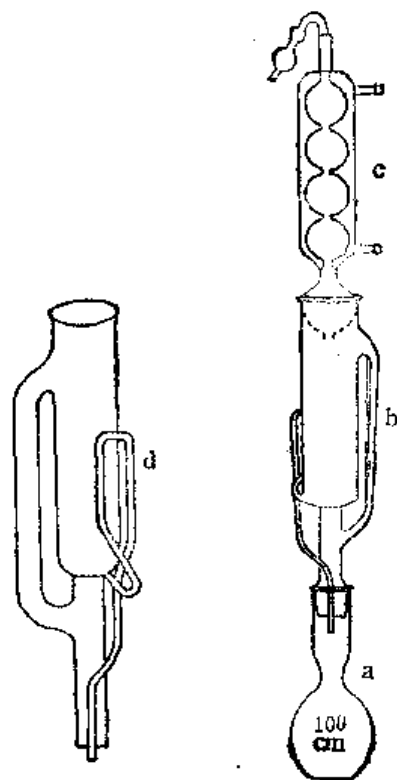


图 15—1 索氏脂肪浸提器
a. 烧瓶 b. 浸提器 c. 冷凝器

(5) 将盛有粗脂肪的抽提瓶放入 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干 1 小时, 放在干燥器中冷却至室温 (约 45—60 分钟) 后称重, 准确至 0.0001g, 再烘 30 分钟, 冷却、称重, 直至恒重。抽提瓶增加的重量即为粗脂肪的重量。

抽出的油应是清亮的, 否则应重做。

15-2.1.5 结果计算

$$\text{粗脂肪}\% (\text{干基}) = \frac{\text{粗脂肪重 (g)}}{\text{试样重 (g)}} \times 100$$

$$\text{带壳的油料种子粗脂肪}\% = \text{子仁粗脂肪}\% \times \text{出仁率}\%$$

平行测定的结果用算术平均值表示, 保留小数后两位。平行测定结果的相对相差, 大豆不得大于 2%, 油料作物种子不得大于 1%。

15-2.1.6 注释

(注) 一般条件下只用 $45-50^\circ\text{C}$, 120 滴/分比较安全。

15-2.2 残余法

15-2.2.1 原理 残余法是基于样品经溶剂反复抽提后, 使全部脂肪除去, 再从样品剩余的残渣量计算出粗脂肪含量。

15-2.2.2 主要仪器

- (1) YG-2 型脂肪抽提器 (图 15-2)。
- (2) 样品筛: 20 目、40 目各一个。
- (3) 称样瓶: 直径 3.5cm、高 7cm。
- (4) 培养皿: 直径 11—13cm。
- (5) 滤纸: 中速或慢速。
- (6) 乳胶手套或白纱手套。

其它仪器与试剂同上节。

15-2.2.3 操作步骤

(1) 样品的选取和制备: 选取具有代表性的谷物或油料种子, 拣出杂质, 按四分法缩减取样。

小粒种子如油菜、芝麻等取样量不得少于 10g; 大粒种子, 如大豆、花生仁等取样量不得少于 15g; 谷物种子取样量不少于 15g。

将样品预先在 80°C 烘箱中干燥约 2 小时, 以便制备样品。

谷类、大豆、油沙豆经粉碎后, 95% 通过 40 目筛; 油菜籽、胡麻籽、红花种子经粉碎后, 95% 通过 20 目筛; 花生仁、蓖麻仁等用切片机或小刀切成 0.5mm 以下薄片。芝麻用碾磨机或研钵细心研碎, 注意不要留有整粒, 向日葵种子经剥壳后, 子仁粉碎至均匀粉状。

样品处理完毕, 立即混合均匀, 装入磨口瓶中备用。

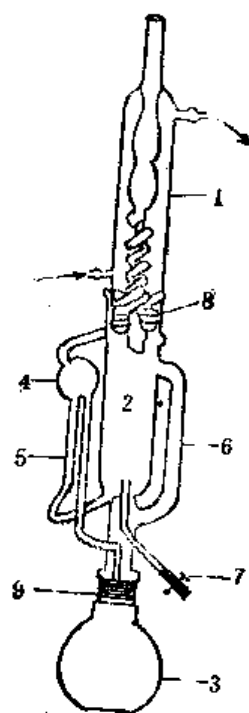


图 15-2 YG-2 型脂肪抽提器

1. 冷凝管 2. 浸提筒 3. 浸提瓶 4. 液面控制球 5. 泄液管 6. 边管 7. 回收嘴 8. 磨口接头 9. 磨口接头

(2) 将滤纸裁成 $7 \times 7\text{cm}$ 大小 (谷类可增大些), 并叠成一端不封口的纸包 (图 15—3), 用铅笔编上号码, 顺序排列在培养皿中, 每皿 10—20 包, 然后将放好滤纸包的培养皿入 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 2 小时, 取出入干燥器中冷却至室温, 分别将各包放入同一个称量瓶中称重 (a) (注 1)。

(3) 用牛角勺将已制备好的样品小心地装入滤纸包中 (注 2), 谷物 3—5g, 油料 1g 左右, 封上包口, 并按原顺序号排列在培养皿中, 放入 $105 \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中, 干燥 3 小时, 然后放入干燥器中冷却至室温, 分别将各包在原称量瓶中称重 (b), 两次称重之差即为试样残渣重 (注 3)。

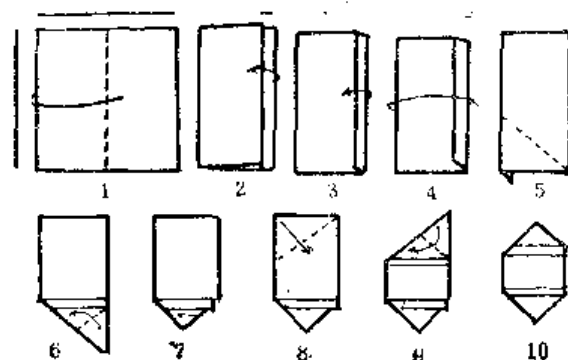


图 15—3 残余法滤纸包折叠方法

(4) 抽提: 在 YG-2 型脂肪抽提器的抽提筒底部的溶剂回收嘴上装一短优质橡皮管, 夹以弹簧夹子, 将样包有顺序地装入抽提筒中, 抽提筒内最多放 40 包。倒入无水乙醚 (注 4), 使超过样品高度, 连接好抽提器各部分, 先浸泡一夜。次日, 将浸泡后的乙醚放入抽提瓶中, 并在抽提瓶中放入几粒玻璃球或浮石, 然后重新倒入无水乙醚入抽提筒, 使其完全浸泡样包, 连接好抽提器的各部分, 接通冷凝水, 水浴锅加温进行抽提, 调节水浴温度使其冷凝下滴之乙醚呈连珠状 (乙醚回流量可为每分钟 20ml), 水浴温度可在 $70-80^\circ\text{C}$ 。一般如此须抽提 6—8 小时, 抽提时的室温以 $15-25^\circ\text{C}$ 为宜, 不同油料种子抽提时间见表 15—3。抽提完毕, 放出抽提筒中的乙醚, 取出样包, 放在毒气橱内通风凉干, 使乙醚挥发。

表 15—3 不同油料种子的抽提时间

油 料 名 称	抽 提 时 间 (小时)	
	浸 泡 过 夜	未 浸 泡 过 夜
谷物、大豆、油沙豆	6	8
油菜、红花、芝麻、花生、向日葵、胡麻、蓖麻	8	10

注: 平行测定的结果用算术平均值表示, 保留小数点后二位数字。

平行测定结果的相对相差, 谷物不得高于 5%, 大豆不得高于 2%, 油料不得高于 1.5%。

(5) 将样包按原顺序排列在培养皿中, 放入 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 烘箱中干燥 3 小时, 取出放入干燥器冷却至室温, 再将各包在原称量瓶中称重 (c), 这次称重与第二次称重之差即为粗脂肪重。

15-2.2.4 结果计算

$$\text{粗脂肪}\% (\text{干基}) = \frac{b-c}{b-a} \times 100$$

a ——为称量瓶 + 滤纸重 (g);

b ——为称量瓶 + 滤纸重 + 烘干样重 (g);

c ——为称量瓶 + 滤纸重 + 抽提后残渣重 (g)。

15-2.2.5 注释

(注1) 全部操作过程须戴乳胶手套或白纱手套。称量瓶要用纱或绸布擦净内外的灰尘及纤维等，并须经常校正重量，使其重量误差限制在0.001g之内。

(注2) 油重法也可用滤纸包代替滤纸筒。

(注3) 称量时，室内相对湿度应在70%以下，每个干燥器内只装一盘样品。

(注4) 乙醚在空气中易吸氧并形成过氧化物，它很不稳定，可因受热（如乙醚蒸馏或蒸发时）震动而发生爆炸，故使用乙醚须十分小心注意：

① 切不可明火加热，不得接近任何火源，实验室应保持良好通风。

② 使用之前，应检查乙醚中过氧化物是否存在？若有应除去。

③ 乙醚应装在棕色瓶中，尽量装满。

附：关于使用乙醚的注意事项

1. 乙醚中过氧化物的检查：用碘化钾法试验乙醚中过氧化物，可将10ml乙醚装入具塞的无色玻璃量筒中，加1ml新配制的10% KI溶液，在没有直射阳光下，对着白色背景从横断方向观察，两液层均应无色。

另取9ml乙醚加入1ml饱和KI溶液，振摇，如醚层出现黄色，则其中含有0.0005%的过氧化物，则应经处理才能使用。

2. 乙醚中过氧化物的阻化、抑制与除去

贮存乙醚时，可加入阻化剂以阻止其氧化，如使乙醚与活性碳或活性氧化铝保持接触，可以防止贮存中的乙醚发生爆炸；或在100ml乙醚中加0.0001g 苯三酚^(1,2,3)，可阻止过氧化物的形成达两年之久。

除去过氧化物可将500ml乙醚放入1L分液漏斗中，加入15ml 20%硫酸亚铁铵溶液，5ml 1:1硫酸，8ml蒸馏水，振荡数分钟，分层后弃去水相，同法再洗1—2次，直至过氧化物除尽为止，最后用蒸馏水每次100ml洗涤两次，将洗好的乙醚放至带磨口塞的棕色瓶中，加无水氯化钙过夜，次日蒸馏收集馏出液。

除去乙醚中过氧化物试剂，常用的还有硫酸亚铁、亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、氯化亚锡、锌与酸、钠与醇、铜与锌、高锰酸钾、氢氧化银和二氧化铅等。

15-2.3 折光法

15-2.3.1 原理 利用种子中的油的折光率与溶剂的折光率有较大差别这一特性以测定种子样品中的含油量。用折光率高的非挥发性有机溶剂浸提样品中的油，其折光率必降低，降低的程度与溶解的油量成正比关系。因此，可由折光率的下降程度来测量样品的含油量。此法较适用于大批同一类油料种子样品含油量的比较测定。

15-2.3.2 主要仪器 精密折光仪, 准确至 0.00002。例如上海光学仪器修理厂生产的 V 棱镜折射仪, WYV, WZV-1, 精度 5×10^{-5} ; 恒温水浴, 控温 $\pm 0.1^\circ\text{C}$; 温度计, 准确至 0.1°C 。

15-2.3.3 试剂 标准溶剂, 用 74 份(重量计) α -氯萘(比重为 1.1938, $n_D^{20} = 1.63321$), 与 26 份 α -溴萘(液体或柱状固体, $n_D^{20} = 1.65850$) 混合, 添加任一溶剂, 配制成 $n_D^{25} = 1.63940$ 的标准溶剂, 贮于棕色瓶中, 大约每星期校正其折光率一次(注 1)。

15-2.3.4 操作步骤 称取 2.00—2.50g 平均经磨细通过 30 目 (0.5mm) 筛, 放入预热至约 60°C 的 8cm 瓷研钵中, 加纯净石英砂 1.5g, 再加 5.00ml 标准溶剂(注 2), 用力研磨 3 分钟, 用干的无脂肪的 5cm 滤纸过滤。取 1—2 滴清液测定折光率, 准确至 0.00002。测定同时读记温度, 准确至 0.1°C (注 3), 计算样品的含油量。

15-2.3.5 结果计算

$$\text{种子含油量}\% = \frac{V_1 d_2 (n_1 - n_3)}{W (n_3 - n_2)} \times 100$$

式中: V_1 ——标准溶剂的体积 (ml);

d_2 ——油的比重(注 4), 如大豆油比重为 0.9240;

n_1 ——标准溶剂的折光率;

n_2 ——油的折光率(注 5) (以实测为准), 如大豆折光率为 1.47302;

n_3 ——测得油与溶剂混合物的折光率;

W ——样品重 (g)。

15-2.3.6 注释

(注 1) 校正折光率时温度必须准至 0.1°C 。此溶剂折光率的温度校正系数为 $0.00045/^\circ\text{C}$ 。比 25°C 每高 1°C , 测定值应加 0.00045; 每低 1°C , 减去 0.00045。

(注 2) 标准溶剂比重较大, 所以必须准确量取体积, 最好用校正过的、流液时间不少于 15 秒的 5 ml 吸管。

(注 3) 溶液折光率的温度校正系数: 大豆油溶液为 $0.00043/^\circ\text{C}$; 亚麻油溶液为 $0.00042/^\circ\text{C}$ 。

(注 4) 油比重的测定: 将比重瓶洗净无油脂, 将刚沸过且冷却至约 20°C 的水装入瓶中, 放入 25°C 恒温水浴中, 30 分钟后, 调节瓶中水面至标线, 加塞。从水浴中取出, 用洁净布擦干, 称重。再将比重瓶的水倒净, 烘干, 称重。这两次重量之差即为 25°C 时瓶内的水重 (A)。再将此干燥瓶装满油样, 放入 25°C 恒温水浴中 30 分钟, 调节油液面至标线, 加塞。由水浴中取出, 擦干, 称重。计算瓶内油的重量 (B)。B/A 即为 25°C 时油的比重。同一种类种子油的比重可当作定值, 品系间的差别可略而不计。

(注 5) 纯油折光率的测定: 取约 5g 种子粉样, 用约 25ml 乙醚(或石油醚)浸提并淋洗, 过滤, 除尽溶剂后即得纯油, 测其折光率。同一种类种子油的折光率可当作定值, 品系间的差别也可略而不计。

第十六章 农产品中其他成分的分析

农产品的品质分析除蛋白质、碳水化合物及脂肪以外,尚有许多成分对品质的影响亦是很重要的,本章摘其最常见的分析项目如酸度、维生素 C、单宁、油菜籽中芥酸及某些有害重金属的分析作如下介绍。

16-1 酸度的测定

农产品的果蔬中所含酸的种类和含量皆随其种类、品种和成熟度变化很大。一定酸度的含量可增加其风味,但过量时又显示出不良品质。含油种子,当贮存不善时,也会产生有气味的挥发性酸,如醋酸、蚁酸、丁酸等皆属于可挥发性酸类。这类酸含量往往显示品质降低,必要时应分析其酸度。

16-1.1 总酸度的测定

16-1.1.1 原理 水果、蔬菜中含有不同的有机酸,它们以游离态和结合态状态存在。用pH计可以直接测定游离态酸,若用标准碱液滴定,以酚酞作指示剂,即可测得总酸度。

16-1.1.2 试剂

1. 0.1N氢氧化钠溶液。
2. 1%酚酞乙醇溶液。

16-1.1.3 操作步骤 在小烧杯内称取捣碎均匀样品 10—20g,用约 150ml(注1)水洗净 250ml容量瓶中,充分振摇后加水至刻度,再摇匀。用干滤器过滤。吸取滤液 50ml(注2),加入酚酞 3—4 滴,用 0.1NNaOH标准溶液滴定至微红色 1 分钟不褪为终点。

16-1.1.4 结果计算

$$\text{总酸度}\% = \frac{NVK}{W \times \frac{50}{250}} \times 100$$

式中, N ——标准NaOH液的当量浓度,

V ——标准NaOH液的用量 (ml),

K ——换算为适当酸的系数 (苹果酸0.067, 柠檬酸0.064, 含 1 分子水的柠檬酸0.070, 醋酸0.060, 酒石酸0.075, 乳酸0.090);

W ——样品重量 (g);

50/250——分取倍数。

16-1.1.5 注释

(注1) 所用水应经煮沸去 CO_2 。

(注2) 终点不易判明或有条件时可用电位或电导滴定法。

16-1.2 游离酸 (pH) 的测定

植物尤以果蔬的 pH 变动很大, 它取决于作物的种类、品种和成熟度。植物 pH 与总酸度之间没有严格的相关, pH 值的大小不仅取决于酸的数量和性质, 而且受该植物中缓冲物质质量的影响。

pH 测定方法, 应用最广泛的有: pH 试纸法、标准色管比色法和 pH 计测定法。其中以 pH 计法最准确, 操作也简便。pH 计的型号很多, 使用时须参照产品说明书即可。

pH 标准溶液可以用国家计量管理机关提供的标准物质按规定配制。或者按一般专业书籍上的配方配制。

16-1.3 挥发酸的测定

16-1.3.1 原理 变质的含油种子会含有醋酸、蚁酸、丁酸等挥发性酸, 可用蒸馏的方法把它蒸馏出来而测定之。挥发酸包括游离和结合态两部分, 前者在蒸馏时较易挥发, 后者比较困难。用蒸汽蒸馏并加入 10% 磷酸, 可使结合态的挥发酸得以离析并显著地加速挥发酸的蒸馏过程。挥发酸经蒸馏、冷凝收集后, 用标准碱液滴定。

16-1.3.2 主要仪器 水蒸汽蒸馏装置。

16-1.3.3 试剂

- (1) 0.1N 氢氧化钠标准溶液,
- (2) 1% 酚酞乙醇溶液,
- (3) 10% 磷酸 (二级)。

16-1.3.4 操作步骤 称取均匀样品 2—10g, 用 50ml 煮沸过的蒸馏水洗入 250ml 烧瓶中。加入 10% H_3PO_4 1ml, 连接水蒸汽蒸馏装置, 加热蒸馏至 300ml 为止。在严格条件下做一空白试验 (蒸汽发生瓶内的水必须预先煮沸 10 分钟, 以除去 CO_2)。

馏液加热至 60—65℃, 加入酚酞指示剂 3—4 滴, 用 0.1N NaOH 标准溶液滴定至微红色 1 分钟不褪为终点。

16-1.3.5 结果计算

$$\text{挥发酸(以醋酸计)}\% = \frac{N(V_1 - V_2) \times 0.06}{W} \times 100$$

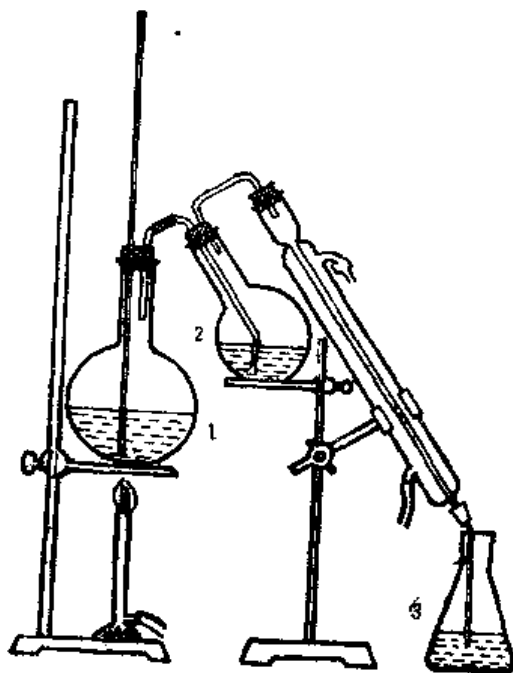


图 16—1 水蒸汽蒸馏装置图

1. 蒸汽发生瓶 2. 样品瓶 3. 接收瓶

式中: N ——标准 NaOH 溶液的当量浓度;

V_1 ——样液滴定时标准 NaOH 溶液用量 (ml);

V_2 ——空白滴定时标准 NaOH 溶液用量 (ml);

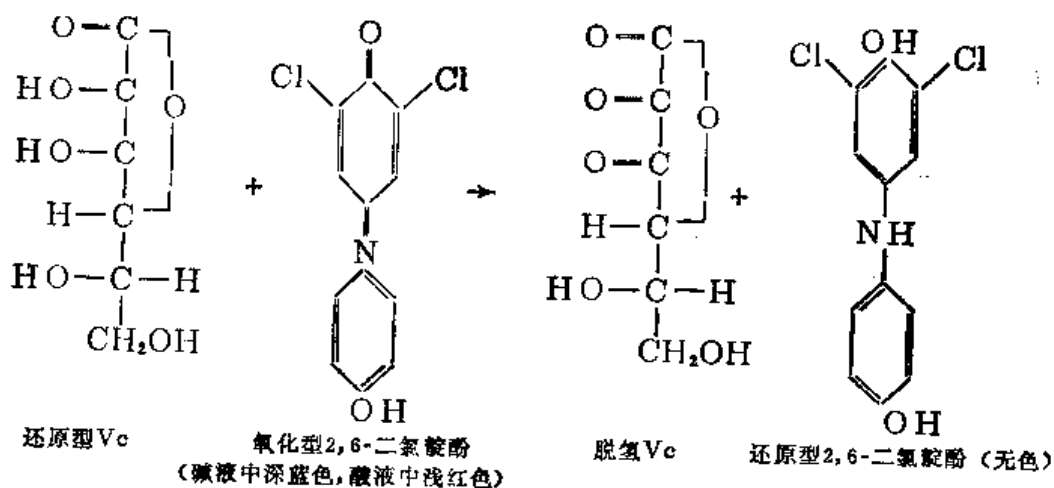
W ——样品的重量 (g);

0.06——醋酸的毫克当量。

16-2 维生素C的测定

16-2.1 2,6-二氯酚滴定法

16-2.1.1 原理 抗坏血酸 (Vc) 结构中有烯二醇结构 ($\text{—}\overset{\text{OHOH}}{\underset{\text{OHOH}}{\text{C—C}}}\text{—}$) 存在, 因此具有还原性, 能将蓝色染料 2,6-二氯酚还原为无色的化合物, Vc 则被氧化为脱氢Vc, 反应式如下:



2,6-二氯酚具有酸碱指示及氧化还原指示的两种特性: 其在碱性介质中呈深蓝色, 而在酸性介质中呈浅红色 (变色范围pH 4—5), 其于氧化态时呈深蓝色 (碱介质中) 或浅红色 (酸介质中), 还原态时为无色。根据这些特性, 用蓝色染料碱性的标准溶液滴定植物样品酸性浸出液中Vc到刚变浅红色为终点, 由染料的用量即可计算Vc的含量。滴定终点的红色是刚过量的未被还原的 (氧化型) 染料溶液在酸性介质中的颜色。

通常测定Vc的浸提和滴定都是在2%草酸溶液中进行的, 目的是保持反应时一定的酸度, 避免Vc在pH高时易被空气氧化^(注1)。此染料不致氧化待测液中非Vc的还原性物质, 所以对Vc测定有较好的选择性。

本法适用于测定一般果蔬样品的还原型Vc, 不包括脱氢型Vc。样品中如含有 Fe^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Cu^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_2 等还原性杂质, 则有干扰。

16-2.1.2 主要仪器 电动高速组织捣碎机 (8000—12000转/分); 电动离心机 (4000

转/分);半微量滴定管。

16-2.1.3 试剂

(1) 2%草酸溶液:称取 20g 草酸(三级)溶于水中,稀释至 1L,贮于避光处^(注2)。

(2) 6% KI 溶液。

(3) 1%淀粉指示剂。

(4) 0.001N KIO₃ 标准液:称取 1.784g 在 105℃烘过 2 小时的碘酸钾(KIO₃, 一级)溶于水,定容至 500ml,此为 0.1000N KIO₃ 贮备液。使用时将此贮备液用煮沸并冷却的水稀释 100 倍,即成 0.00100N 的 KIO₃ 标准溶液。大约每星期应重新稀释配制一次。

(5) Vc 标准溶液:称取 20.0mg Vc(二级),溶于 2%草酸溶液,并用 2%草酸稀释至 100ml,此液约含 Vc 0.2mg/ml,置冰箱中保存。临用前当天进行标定。

Vc 的标定:吸取 Vc 液 5.00ml 于 50ml 三角瓶中,加入 2%草酸溶液 10ml, 6%KI 溶液 0.5ml, 1%淀粉溶液 5 滴,用 0.001N KIO₃ 标准溶液滴定至溶液突变为浅蓝色为止(应耗用 0.001N KIO₃ 溶液约 11ml)。计算 Vc 的准确浓度,

$$\text{Vc 溶液的浓度 (mg/ml)} = \frac{NV_1 \times 88}{V_2}$$

式中: N ——所用 KIO₃ 溶液的当量浓度;

V_1 ——所用 KIO₃ 溶液的量 (ml);

V_2 ——所用 Vc 溶液的量 (ml);

88——Vc 的毫克当量^(注3) (mg)。

(6) 2,6-二氯酚溶液:称取 50mg 2,6-二氯酚钠(二级)溶于约 200ml 含有 52 mg NaHCO₃(二级)的温水中(<40℃),冷却后用水稀释至 250ml。用玻璃滤器或折迭滤纸滤于棕色瓶中,保存在冰箱中。使用前,待溶液恢复至室温后,用 Vc 标准溶液标定其准确浓度。在冰箱中贮存时,每周须标定一次^(注4)。

标定方法:吸取 5.00ml 已标定的 Vc 标准溶液(含 Vc 约 1mg)于 50ml 三角瓶中,加入 2%草酸溶液 10ml,摇匀,用 2,6-二氯酚溶液滴定至溶液呈浅红色,约在 15 秒内不褪色为止(应用染料溶液约 10ml)。计算每毫升染料溶液相当于 Vc 的毫克数,即滴定度 T (应约为 0.1mg Vc/ml),

$$T = \frac{C \times V_1}{V_2}$$

式中: C ——所用 Vc 标准液的浓度 (mg/ml);

V_1 ——所用 Vc 标准液的毫升数;

V_2 ——所用染料溶液的毫升数。

16-2.1.4 操作步骤

(1) 样品处理:

①新鲜果蔬样品:选取具有代表性的新鲜果蔬样品 10—15 个,迅速洗净擦干,放入瓷盘中,用不锈钢刀从每个样品中切取一定部分,得到平均样品,切成粗块。全部过程皆须

尽快进行，并特别注意勿与铜、铁接触，以防Vc破坏。

立即称取50.0—100.0g鲜样，放入电动组织捣碎机的杯中(注5)，加入等重量的2%草酸浸提剂，快速捣碎1分钟，将样品打成浆状。处理样品的整个过程应于10分钟内完成，以免Vc在空气中暴露过久而被氧化。用小烧杯称取10.×—30.×g浆状物(实际样品重为此重的1/2，应含还原型Vc 1—5mg)，洗入100ml容量瓶中，用2%草酸溶液定容。若有泡沫可加2滴辛醇除去。过滤，若滤液色深，影响滴定终点的判定时，可加1—2勺白陶土脱色(注6)。若样液不易过滤，可用离心机分离。

②多汁果蔬样品：对西瓜、葡萄、蕃茄等多汁样品，可用纱布压汁后棉花快速过滤，量取10—20ml汁液，立即用2%草酸溶液定容100ml。

③干样品：称取1.××—4.××g干样品(含Vc 1—5mg范围)放入研钵中，加入2%草酸溶液研磨成浆液，洗入100ml容量瓶中，用2%草酸溶液定容。

④含有还原性物质的样品：含有较多Fe²⁺的样品，可用8%醋酸溶液代替2%草酸溶液为浸提剂。

亚硫化脱水蔬菜样品，可于稀释至一定容量之前加入20ml丙酮，以除去SO₂的干扰。

(2) 样品测定Vc：用吸管吸取以上制得的无色滤液5.00—10.00ml(使含Vc约0.2—1mg范围)，放入50ml三角瓶中，用棕色半微量滴定管中装的2,6-二氯酚标准溶液滴定至浅红色，约在15秒内不褪色为终点(注7)。

同时作试剂空白试验。即吸取等量的浸提剂代替样品滤液用染料标准溶液滴定(空白值通常应约用0.08—0.10ml染料液)。

16-2.1.5 结果计算

$$\text{维生素C (mg/100g样品)} = \frac{(V - V_0) \times T}{W} \times 100$$

式中：V——滴定样品液所用染料溶液量(ml)，

V₀——空白试验所用染料溶液量(ml)，

T——染料溶液的滴定度即Vc mg/染料溶液ml，

W——滴定时样品液中样品重量(g)。

两次平行测定结果允许差：

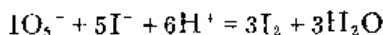
样品中Vc (mg/100g)	允许差 (mg/100g)
<10	0.5
10—100	1.0

16-2.1.6 注释

(注1) 偏磷酸是Vc最佳稳定剂，且具有沉淀蛋白质的作用。但其价格较贵，而且在室温下放置易转化为正磷酸，降低对Vc的稳定性。草酸廉价易得，有与偏磷酸相近的稳定性。而醋酸适于浸提含有Fe²⁺的样品。

(注2) 草酸不应置于日光下，以免产生过氧化物。当有催化剂(如Cu²⁺)存在时，过氧化物能破坏Vc。

(注3) KIO_3 与还原型 Vc 的主要反应如下:



故此 Vc 为 2 价, 则其当量 = 分子量/2 = 176/2 = 88。

(注4) 2,6-二氯酚固体试剂有时含有分解产物, 染料溶液长久贮存后也会生成分解产物, 从而使滴定终点不敏锐, 因此须在使用前检查。检查方法: 取 15ml 染料溶液加入过量的 Vc 溶液, 若还原后的溶液带有颜色, 表示此染料溶液已不能使用。

(注5) 也可将样品放在研钵中捣碎, 可加入适量纯石英砂和 2% 草酸溶液磨成浆状后, 全部洗入 100ml 容量瓶中。石英砂须先用 1:1 HCl 浸泡 2 小时, 然后用水洗至无 Cl^- 后使用。

(注6) 使用白陶土时, 要对每批新的白陶土测定对 Vc 的回收率。

(注7) 因样品中可能有其它还原物质也可使染料还原。但一般杂质还原染料的速度较慢, 故滴定 Vc 终点定浅红色在 15 秒内不褪色为准。

16-2.2 2,4-二硝基苯肼比色法

16-2.2.1 原理 总抗坏血酸包括还原型、脱氢型抗坏血酸和二酮古乐糖酸。2,4-二硝基苯肼比色法用于测定抗坏血酸的总量。其原理是用酸处理过的活性炭把还原型的抗坏血酸氧化为脱氢型抗坏血酸, 再继续氧化为二酮古乐糖酸。二酮古乐糖酸与 2,4-二硝基苯肼偶联生成红色的脎。其呈色的强度与二酮古乐糖酸浓度成正比, 可以比色定量。

16-2.2.2 主要仪器 分光光度计。

16-2.2.3 试剂

(1) 1% 草酸。

(2) 2% 草酸。

(3) 酸处理的活性炭: 取 200g 活性炭, 加入 10% HCl 1000ml, 煮沸后, 抽气过滤, 再用沸水 1000ml 煮沸过滤, 重复用水洗至滤液中无 Fe^{3+} 离子 (即用 1% KSCN 溶液试验无红色为可), 放在 100—120℃ 烘干。

(4) 2% 2,4-二硝基苯肼溶液: 称取 2.00g 2,4-二硝基苯肼 (二级) 溶解于 100ml 9N H_2SO_4 中。

(5) 9N H_2SO_4 溶液: 量取浓 H_2SO_4 (二级) 250ml, 慢慢地倒入 750ml 水中, 边加边搅拌。

(6) 10% 硫脲溶液: 称取 5.00g 硫脲 (二级), 溶解于 50ml 50% 酒精中。

(7) 85% 硫酸溶液: 量取 90ml 浓 H_2SO_4 (二级), 慢慢地倒入 10ml 水中。

(8) 标准 Vc 溶液: 称取 20mg Vc 溶解于 1% 草酸中, 稀释至 100ml。吸取此液 50ml, 加入 0.1g 活性炭, 摇 1 分钟, 过滤。吸取此液 5ml, 用 1% 草酸稀释到 100ml, 此标准工作 Vc 液为 10μg/ml。

16-2.2.4 操作步骤

(1) 样品处理: 称取适量样品加等量的 2% 草酸溶液, 在组织捣碎机中打成浆状物。取浆状物 20g 用 1% 草酸稀释至 100ml, 摇匀, 过滤。

(2) 样品测定: 取滤液 10ml, 加入 1% 草酸 10ml (取滤液量视 Vc 含量而定, 一般以 1—10 μ g/ml 为好), 加 1 匙活性炭, 摇 1 分钟, 静置过滤。

各取滤液 2ml 于样品管和样品空白管中, 各管加入 1 滴硫脲溶液^(注1)。于样品管中加入 2,4-二硝基苯肼 0.5ml, 样品管、样品空白管加盖, 置于 37℃ 保温箱中保温 3 小时。然后取出样品管放入冰水中。样品空白管取出后冷至室温, 然后在样品空白管中加入 2,4-二硝基苯肼 0.5ml。样品管和样品空白管皆置于冰浴中, 从滴定管中滴加 85% H₂SO₄ 2ml 于各管中, 边滴边摇试管 (为防止溶液温度升高, 溶液中糖炭化而转黑色)。

将各管从冰浴中取出, 在室温下放置 30 分钟后^(注2), 立即在分光光度计 540nm 波长比色, 读取光密度, 根据光密度从标准曲线查出相应含量。

(3) 标准曲线的绘制: 吸取 Vc 标准工作液 10、20、30、40、50ml 稀释至 50ml, 即为系列含有 2、4、6、8、10 μ g 的 Vc 标准溶液。

各取 2ml 于各标准管中, 加硫脲 1 滴, 加 2,4-二硝基苯肼 0.5ml, 置各管于 37℃ 保温箱中保温 3 小时, 取出, 放入冰浴中, 于各管中滴加 85% H₂SO₄ 2ml, 边滴边摇试管。然后取出, 30 分钟后立即在分光光度计上 540nm 波长下测定光密度, 然后绘制标准曲线。

16-2.2.5 结果计算

$$\text{维生素C总量 (mg/100g)} = \frac{C}{W} \times 100$$

式中, C——相当于标准溶液的量 (mg),

W——测定时所取样液中样品的量 (g)。

16-2.2.6 注释

(注1) 硫脲可防止 Vc 被氧化, 且可帮助脲的形成, 最终溶液中硫脲浓度均需一致, 否则影响色度。

(注2) 加入 85% H₂SO₄ 后试管从冰水中取出, 溶液颜色会继续变深, 所以必须准确在加入 H₂SO₄ 后 30 分钟立即比色。

表 16-1 水果和蔬菜中维生素 C 的含量 (mg/100g)

水 果		Vc 含 量	蔬 菜		Vc 含 量
苹 果		5—50	马 铃 薯		6—17
梨		3—17	甘 蓝		25—80
甜 橙		40—60	菜 花		50—80
杏		3—10	黄 瓜		5—18
葡 萄		0.4—12	蕃 茄		20—40
草 莓		33—70	菠 菜		16—50

16-3 籽粒(高粱等)及果实中单宁的测定——Folin-Denis法

单宁 (Tannins) 又称为鞣酸, 它是一类有机酚类复杂化合物的总称, 分子量为 500—

3000, 它们各有不同的分子结构。单宁具有一般酚类的性质, 能与生物碱、明胶、蛋白质等产生沉淀。单宁存在于许多种植物的根、茎、叶、花和果实中, 与一些水果成熟前后的涩味密切相关, 许多谷物籽粒如高粱、大麦、小米及豆类籽粒中皆含有单宁。

单宁在果实和籽粒中的含量不仅影响食品的颜色和适口性, 而且还由于与蛋白质产生不溶性的络合物, 降低蛋白质的可消化性或利用率, 所以粮食及饲料中单宁的含量与其品质有关, 因之需测定单宁的含量。

测定高粱中单宁含量已为常规项目。测定的方法较多, 有香草醛及改良的香草醛法, 普鲁士蓝法、Folin-Denis 法, 紫外分光光度法及蛋白质沉淀法等。一般常用Folin-Denis 法, 其方法简便, 灵敏度高, 适合单宁含量不高的大多样品的分析。

16-3.1 原 理

本法是利用单宁类化合物在碱性条件下, 将磷钨钼酸还原产生蓝色, 在波长760nm处有最大吸收峰, 蓝色溶液的深浅与单宁含量成正相关, 用光电比色计进行测定。

16-3.2 主要仪器

分光光度计 (波长范围 400—800nm);
多孔恒温水浴锅。

16-3.3 试 剂

(1) F—D试剂: 在1000ml 烧瓶中加水750ml, 加入钨酸钠(二级 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 100g, 磷钼酸(二级) $\{\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}\}$ 20g和85% H_3PO_4 50ml, 接上冷凝器, 回流2小时, 冷却后稀释至1L。

(2) 饱和 Na_2CO_3 溶液: 在烧杯中加100ml水, 加入无水 Na_2CO_3 35g, 加热至70—80℃助溶, 然后放冷过夜。次日在此过饱和 Na_2CO_3 溶液中投入极少量 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 结晶作为品种, 待全部晶体析出后过滤。

(3) 单宁酸标准贮备液: 用水溶解单宁酸50mg, 洗入500ml容量瓶中, 定容。此为100ppm溶液。用时现配。

(4) 1% FeCl_3 溶液: 称取 FeCl_3 1g用水溶解后, 洗入100ml容量瓶, 定容。

16-3.4 操作步骤

1. 待测液的制备: 挑选待测的整粒高粱样品, 须除去颖片碎粒及杂质, 然后称取5.00—20.00g, 放入250ml三角瓶中, 加水50ml, 在60℃左右的保温箱中过夜。次日, 摇匀后将上清液过滤入250ml容量瓶中, 样品再加30ml热水, 并在80℃(注1)的水浴中浸提20分钟, 再将清液滤入原250ml容量瓶中, 再如此重复浸提几次, 直至浸出液与1% FeCl_3 溶液不现蓝色或绿色为止, 冷却后定容。

于样品测定同时，另称样品作水分测定。

2. 测定：吸取澄清的样品浸出液 1.00—2.00ml 于盛有 75ml 水的 100ml 容量瓶中，加入 5ml F-D 试剂和 10ml 饱和 Na_2CO_3 溶液，混合均匀，加水定容。放置 30 分钟^(注2)在 760nm^(注3) 处与系列标准溶液同时进行比色测定。以水代替浸出液同上加试剂后作空白试验，即可以此空白溶液调光电比色计的零点。

3. 标准曲线的绘制：吸取 100ppm¹单宁酸标准贮备液 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0ml，分别放入 8 只 100ml 容量瓶中，各加 75ml 水，再各加 5ml F-D 试剂和 10ml 饱和 Na_2CO_3 溶液，混合后定容。即得 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0 ppm 单宁酸系列标准液。放置 30 分钟后用 760nm 波长比色测定。以单宁浓度为横坐标，吸收值为纵坐标绘制标准曲线。

16-3.5 结果计算

$$\text{单宁}\% (\text{干基}) = \frac{C \times \text{分取倍数}}{W \times 10^6} \times 100 \times H$$

C ——为标准曲线上查得试样浓度 (ppm)；

分取倍数——此处为 250ml 中取 1—2ml，即 $\frac{250}{1 \text{ 或 } 2}$ ；

H ——为样品的水分系数；

W ——样品重量 (g)。

16-3.6 注 释

(注1) 浸提温度勿超过 80℃，以免样品中淀粉溶解后影响过滤。

(注2) 20℃显色 25 分钟至 3 小时内稳定。

(注3) 单宁与磷钨钼酸生成的蓝色络合物在 760nm 有最大吸收峰值；若用 72 型分光光度计，则可用 650nm 波长测定，但灵敏度稍低。

16-4 油菜籽中芥酸的测定——标样法

不同品种的油菜芥酸含量不同，高芥酸含量的油菜籽只适于工业应用，而食用油菜则要求低芥酸含量。因为芥酸含量高能影响心肌功能，因此芥酸的测定是油菜籽品质鉴定的重要项目。

16-4.1 原 理

根据油菜籽中芥酸在无水乙醇中溶解情况测定芥酸的含量。一般采用“标样法”进行测定。在标准样品油菜分别含 5% 及 2% 的芥酸中，加入定量的无水乙醇，加热使溶解，

冷却后观察芥酸产生沉淀形成的快慢；然后样品同时测得其可溶性时间，与标样对照，即可知样品芥酸的含量。本法有设备简单、费用低廉、易掌握、准确性高且快速等优点。

16-4.2 主要仪器

恒温水浴锅，电热恒温干燥箱，四管手工液压榨油机，有机玻璃水箱，10窗孔铝制观察架，玻璃试管（直径13—15mm，长150mm）及微量加液器。

16-4.3 试剂

无水乙醇（二级），标准芥酸含量菜籽油。

16-4.4 操作步骤

取油菜籽样品约20g，置于120℃烘箱中烘干4小时，从中取出约12g，用手工榨油机榨取油样2—2.5ml。

用微量定量加液器吸取油样0.2ml，匀速地将油注入试管内，加入3.5ml无水乙醇（须与标样管一样数量），并用橡皮塞塞紧。

将样品试管与标样管一起插入10窗孔铝制观察架（其中两个放标样管，八个样品管，每个样品设两个重复，即同时可作4个样品）上，同时置70℃水浴中加热约5—7分钟，加热过程须振荡样品2—3次，以使样品完全溶解。

将样品连同观察架一起移入约30℃有机玻璃冷却水箱冷却，观察待测样品沉淀形成快慢，并与标样管比较，即可鉴定菜籽油中芥酸含量高低。沉淀形成速度比标样管快的表明其芥酸含量高于标准芥酸含量，反之则低于标准芥酸含量。对于芥酸含量与标准芥酸含量相近而不易鉴定的样品，可将其与标准管再同时置入70℃水浴中加热数秒后迅速取出，并置于空气中观察沉淀溶解过程，若样品溶解速度快于标样管，则表明其芥酸含量较标准芥酸含量低，反之则相反。

标样管的配制：将本品系或脂肪酸成分相似（主要以亚麻酸为指标）品系的菜籽置于120℃烘箱中烘干4小时后，用手工液压榨油机榨取获得该品系的低芥酸菜油，配成标准芥酸含量，标准的高低可按要求来确定，如5%及2%等（这些标准油的芥酸含量须经气相色谱仪测定校正）。

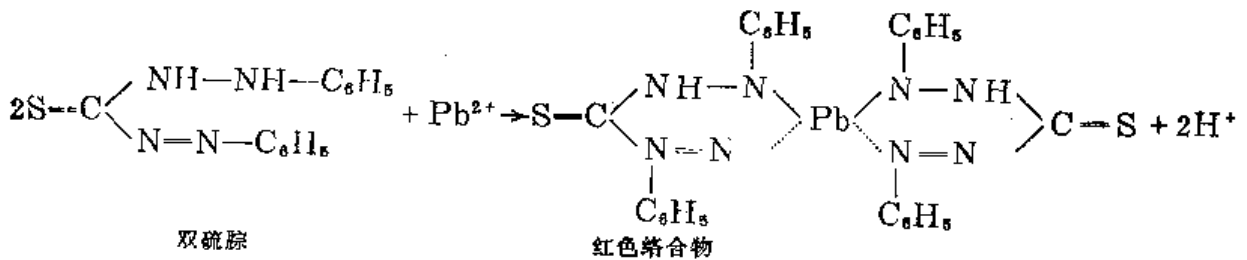
配制标样管：用微量加液器将0.2ml标准芥酸含量菜油注入试管中，及加3.5ml无水乙醇，如前所述，经70℃加热、振荡，至油样完全溶解后，移入30℃水中冷却，记载溶液至完全不透明所需时间。无水乙醇加入量直接影响可溶性时间及测试灵敏度，一般无水乙醇加入量以5%芥酸含量可溶性为90秒（商品收购标准），2%芥酸含量可溶性为130秒（良种收购标准）为宜。标准管应预先配制20—30支，经加热、溶解、冷却，观察沉淀形成一致性，去掉个别差异较大的管，其余均用胶布封紧供鉴定时反复使用。

16-5 农产品中一些有害重金属的测定

近代工业迅猛发展,产生的三废(废气、废水、废渣)以及城市垃圾使水源、土壤的污染十分严重,致使一些有害重金属被植物吸进有机体,积累在植物的根、茎、叶、果等可食部位,对人畜产生毒害作用。其中较常见于冶炼、电镀、合金、选矿、造纸、皮毛加工,制药以及农药工业的重金属,有铅、镉、汞、铊、铍、铀等。如铅、镉和汞在人体内积累,引起慢性中毒;人体内积蓄一定量铊时,会引起急性中毒;而人体吸收过量铍会引起呕吐等等。因而测定植物及其产品中这些有害重金属已日益重要。本章介绍这些元素的一些简易常规化学分析法,也介绍原子吸收法。

16-5.1 铅的测定——双硫腙比色法

16-5.1.1 原理 在碱性(pH8—9)溶液中,铅与双硫腙络合成红色络合物,反应式如下:



经四氯化碳等有机溶剂萃取可使颜色变深,有机溶剂中所呈现出红色的深浅与 Pb^{2+} 浓度成正比。加入盐酸羟胺、氰化钾、柠檬酸铵等可除去溶液中铁、铜、铋等离子的干扰。

16-5.1.2 主要仪器 分光光度计,分液漏斗。

16-5.1.3 试剂

- (1) 四氯化碳: 二级。
- (2) 酚红指示剂: 溶解 0.1g 酚红(二级)于 100ml 无水乙醇(二级)中。
- (3) 20% 氰化钾溶液: 称取 20g KCN(二级)溶于 100ml 水中(剧毒物质,配时小心)。
- (4) 50% 柠檬酸铵溶液: 称取 50g 柠檬酸铵(二级)溶解于 100ml 水中,以酚红为指示剂,滴加 1:1 氨水至溶液呈微红色,将溶液移入分液漏斗中,加入 0.01% 双硫腙溶液 5.0 ml,振摇后分出四氯化碳层;重复此操作至双硫腙不变色为止,再用 CCl_4 抽提残留在水溶液中的双硫腙,直至最后一次加入 CCl_4 不变色为止。
- (5) 20% 盐酸羟胺溶液。
- (6) 铅标准溶液: 称取 0.1598g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (二级)溶于含有 1ml 浓 HNO_3 的少量

水中，以水稀释至 1000ml。此溶液 1.0ml 中含 0.10 mg Pb。使用时再稀释 100 倍，每毫升中含 $1\mu\text{g Pb}$ 。

(7) 0.01% 双硫脲溶液：双硫脲（二级，又名二苯硫脲、二硫脲、铅试剂、打萨脲、二苯基硫卡巴脲等）是蓝黑色的结晶粉末，不溶于水，溶于 CCl_4 、 CHCl_3 中呈现绿色。准确称取 10mg 已经提纯的双硫脲溶解于 100ml CCl_4 中，贮于冷箱。

双硫脲的提纯方法：称取 1g 双硫脲，用 200ml CCl_4 移入 500ml 分液漏斗中，加入 1:100 的氨水溶液 200ml，摇动数次，此时双硫脲进入氨水溶液中，而氧化物残留在 CCl_4 层内。用 1:100 的氨水溶液提取数次，合并氨水层，加入 1:1 HCl 中和并使其呈酸性，此时双硫脲沉淀析出，加入 CCl_4 20ml 抽提三次，收集抽提液于另一分液漏斗中，用水洗涤数次，然后将抽提液移入三角瓶中，在水浴上蒸去 CCl_4 后，置干燥器内干燥备用。

(8) 0.001% 双硫脲溶液：将 0.01% 双硫脲溶液以 CCl_4 稀释 10 倍。

双硫脲溶液的标定：精确吸取每毫升相当于 $1\mu\text{g}$ 的 Pb 标准溶液 5ml 于 100ml 分液漏斗中，加入柠檬酸铵溶液 1ml、盐酸羟胺溶液 1ml、酚红指示剂 2 滴，加水 10ml，并用 1:1 氨水调节至溶液呈粉红色，加 20% KCN 溶液 1ml，然后加入 0.001% 双硫脲溶液 2ml，充分振摇，分离并弃去 CCl_4 层，再每次加入 0.001% 双硫脲溶液 1ml，重复此项操作至 CCl_4 层呈现绿色为止。计算 5ml Pb 标准溶液所需 0.001% 双硫脲的毫升数，并以 0.00% 的双硫脲稀释成 1ml 双硫脲溶液相当于 $1\mu\text{g}$ 的 Pb（如 $5\mu\text{g Pb}$ 标准溶液要 0.001% 双硫脲溶液 4ml，则抽提 $100\mu\text{g Pb}$ 需用 0.001% 双硫脲溶液为： $4 \times \frac{100}{5} = 80\text{ml}$ ，取 80ml 此液用 CCl_4 稀释至 100ml，此双硫脲溶液每毫升相当于 $1\mu\text{g}$ 的 Pb）。

(9) 稀双硫脲溶液：将 0.001% 双硫脲溶液在分光光度计中，以 CCl_4 为空白，530nm 波长下，用 CCl_4 校正溶液的透光率为 $42 \pm 0.5\%$ 。临用时配制。

16-5.1.4 操作步骤

(1) 样品处理：

①干灰化法：称取均匀样品 $20. \times \times \text{g}$ 于磁坩埚中，在微火上炭化后，移入 500°C 高温电炉中灰化成白色灰。难灰化的样品可加入 10% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 2ml 作助灰剂。如果样品在高温炉中不易烧成灰白色时，可在冷却后于坩埚中加浓 HNO_3 数滴使残渣润湿，蒸干后再行灼烧。灰分用 1:1 HCl 2ml、5ml 水加热煮沸，冷却后移入 100ml 容量瓶中，加水至刻度。必要时进行过滤。

②湿灰化法：称取均匀样品 $20. \times \times \text{g}$ 于 500ml 开氏瓶中，加浓 H_2SO_4 10ml、浓 HNO_3 20ml，先以小火加热，俟剧烈作用停止后，加大火力并不断滴加浓 HNO_3 直至溶液透明不再转黑为止。每当消化溶液颜色变深时，立即添加浓 HNO_3 ，否则溶液难以消化完全。待溶液不再转黑后，继续加热数分钟至浓白烟逸出，冷却，后加入 10ml 水，继续加热至冒白烟为止，冷却。转入 100ml 容量瓶，加水定容备用。

(2) 测定：吸取适量样品溶液（相当于 0.5—1g 样品），移入 125ml 分液漏斗中。另

吸取 2ml 标准 Pb 溶液 (1ml 相当于 $1\mu\text{g Pb}$) 放于另一个分液漏斗中, 各加入 50% 柠檬酸铵溶液 1ml、20% 盐酸羟胺溶液 1ml、酚红指示剂 2 滴、水 10ml, 摇匀, 用 1:1 氨水调节至溶液呈粉红色 (此时溶液 pH 值在 9.0—9.5, 若高于此值时用 1:1 HCl 调回), 加入 20% KCN 溶液 1ml, 摇匀。各加入 10ml 透光率为 42% 的双硫脲 CCl_4 溶液, 摇动 2 分钟, 分层后, 将双硫脲 CCl_4 层经棉花过滤到干的比色皿中。用分光光度计, 先以 CCl_4 校正零点, 按同样方法作空白管, 在 530nm 波长下, 调节光密度为零, 测定样品溶液和标准溶液的光密度。

16-5.1.5 结果计算

$$\text{Pb (mg/kg)} = \frac{E_1 - E_2}{E_3 - E_2} \times \frac{C}{W} \times 1000$$

式中: E_1 ——样品光密度;

E_2 ——空白光密度;

E_3 ——标准光密度;

C ——标准溶液中 Pb 的量 (mg);

W ——吸取的样液相当于样品的重量 (g)。

16-5.2 镉的测定——双硫脲比色法

16-5.2.1 原理 双硫脲能与很多金属离子形成络合物, 但它们的稳定常数因 pH 而不同, 因此可以控制以测定不同的金属离子。镉离子是在碱性条件下, 与双硫脲生成红色络合物, 然后用氯仿等有机溶剂提取比色。加入酒石酸钾钠溶液以控制 pH, 即可掩蔽其它金属离子的干扰。

16-5.2.2 主要仪器

分光光度计。

16-5.2.3 试剂

(1) 25% 酒石酸钾钠溶液。

(2) 20% 盐酸羟胺溶液。

(3) 2% 酒石酸溶液: 贮于冰箱中保存。

(4) 镉标准溶液: 称取 0.1000g 纯金属镉 (二级), 溶于 25ml 1:4 HCl 溶液中, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度。此液贮于塑料瓶中。此液含 Cd 0.10 mg/ml, 使用时再稀释为 $1\mu\text{g/ml}$ 。

(5) 氢氧化钠—氰化钾 (甲) 液: 称取 400g (一级) NaOH 和 10g KCN (二级), 溶于水中, 稀释至 1000ml; 贮于聚乙烯塑料瓶中, 可保存 1—2 个月。

(6) 氢氧化钠—氰化钾 (乙) 液: 称取 400g NaOH (一级) 和 0.5g KCN (二级), 溶于水中, 稀释至 1000 ml, 贮于聚乙烯塑料瓶中, 可保存 1—2 个月。

以上二种试剂均剧毒，使用时小心。

(7) 0.01% 双硫腙氯仿溶液^(注1)：称取 0.01g 已经提纯的双硫腙，溶于 100ml CHCl_3 中，贮于棕色瓶内置于冰箱中保存。

(8) 透光率为 $42 \pm 0.5\%$ 双硫腙氯仿溶液：吸取适量的 0.01% 双硫腙 CHCl_3 溶液，用 CHCl_3 稀释，在分光光度计上，以 CHCl_3 为空白，用 518nm 波长校正溶液的透光度为 $42 \pm 0.5\%$ 。临用时配。

(9) CHCl_3 (二级)。

16-5.2.4 操作步骤

(1) 样品处理：见 16-5.1.4。

(2) 样品分析 (应与标准溶液同时操作)：准确吸取样品溶液 10ml 加入 125ml 分液漏斗中，加水至 25ml，加入 1ml 酒石酸 钾钠、5ml NaOH-KCN (甲) 液、1ml HCl 羟胺溶液 (每加一种试剂均须摇动使均匀)。加 0.01% 双硫腙氯仿溶液^(注) 15ml，振摇 1 分钟，此步应迅速进行。将双硫腙放入另外已加有 25ml 冷酒石酸溶液的分液漏斗中，用 10ml CHCl_3 洗涤第一个分液漏斗中溶液。 CHCl_3 液也并入第二个分液漏斗中，注意勿将水放入。将第二个分液漏斗振摇 2 分钟，弃去双硫腙 CHCl_3 层，此时 Cd 已进入酒石酸溶液中，再用 5ml CHCl_3 洗酒石酸溶液 1 次，弃去 CHCl_3 。再于分液漏斗中加入 0.25ml 盐酸羟胺溶液，10ml 透光率为 42% 的双硫腙 CHCl_3 溶液，5ml NaOH-KCN (乙) 液，立即振摇 1 分钟。然后将分液漏斗管颈内壁擦干，塞入少许脱脂棉花，将双硫腙 CHCl_3 层经棉花过滤，于分光光度计上 518nm 波长下测定光密度，然后在标准曲线上查得 Cd 的量。

(3) 标准曲线的绘制：准确吸取 $1\mu\text{g/ml}$ Cd 标准溶液 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0ml，分别移入 125ml 分液漏斗中，加水至 25ml。再加酒石酸 钾钠 1ml，以上操作同样品分析。以 Cd 含量 0、 $2\mu\text{g}$ 、 $4\mu\text{g}$ 、 $6\mu\text{g}$ 、 $8\mu\text{g}$ 、 $10\mu\text{g}$ 为横座标，测得吸收值为纵座标绘制标准曲线。

16-5.2.5 结果计算

$$\text{Cd}(\text{mg/kg}) = \frac{C}{W} \times 1000$$

式中：C——样液中查曲线，相当于标准溶液中 Cd 的毫克数，

W——测定时所取样品溶液相当于样品克数，

1000——为 kg 中 mg 的乘数。

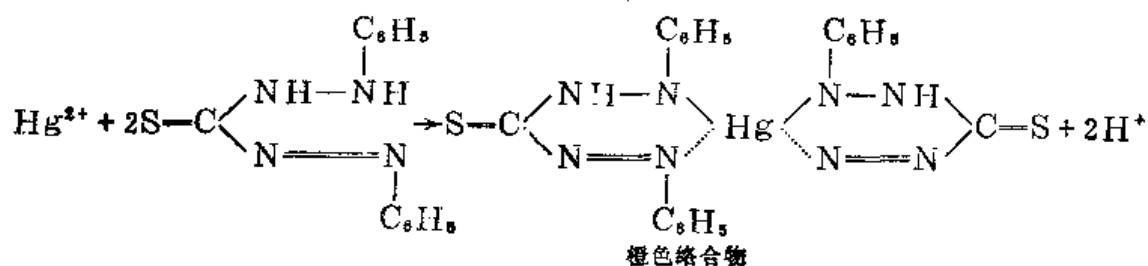
16-5.2.6 注释

(注) 双硫腙氯仿溶液对光敏感，应在避光条件下操作。

16-5.3 汞的测定——双硫腙比色法

16-5.3.1 原理 当用浓硫酸、浓硝酸消化样品，在酸性条件下低价汞和有机汞被氧化为高价汞。在 pH1—2 溶液中高价汞与双硫腙作用生成橙色络合物，此络合物溶于氯仿等

有机试剂。用氯仿提取后进行比色测定。反应式如下:



16-5.3.2 主要仪器

16-5.3.3 试剂

(1) 硝酸 (一级)。

(2) 硫酸 (一级), 配成 1N H₂SO₄ 溶液。

(3) 20% 盐酸羟胺溶液: 溶解 20g 盐酸羟胺于重蒸水中, 并稀释至 100ml, 移入 250ml 分液漏斗中, 加稀双硫腙溶液 5ml, 振摇 5 分钟, 如 CCl₄ 层变色, 弃去 CCl₄ 层, 再加稀双硫腙溶液 5ml。重复操作至 CCl₄ 层保持绿色不变, 再加 CCl₄ 洗去双硫腙, 至 CCl₄ 层无色, 弃去 CCl₄ 层。

(4) 4% EDTA-二钠溶液: 溶解 4g 乙二胺四乙酸二钠 (二级) 于重蒸水中, 并稀释至 100ml。

(5) 30% 醋酸溶液。

(6) 标准汞溶液: 称取 HgCl₂ (二级) 0.1354g, 溶于 1N H₂SO₄ 中, 稀释至 100ml。此液含汞 1.0μg/ml, 为贮备液。临用时用 1N H₂SO₄ 逐级稀释为含 Hg 1μg/ml。

(7) 0.05% 双硫腙贮备液: 溶解 50g 提纯的双硫腙于 100ml CCl₄ 中, 装入棕色瓶中, 置冰箱中保存。

(8) 双硫腙工作液: 临用时, 吸取双硫腙贮备液 1ml, 用 CHCl₃ 稀释至 100ml。以 CHCl₃ 为零点, 在波长 492nm 处校正溶液的透光度 (T) 为 60 ± 0.5%。

(9) CCl₄ (二级)。

(10) 五氧化二钒 (V₂O₅): 二级。

16-5.3.4 操作步骤

(1) 标准曲线的绘制: 取分液漏斗 6 个, 各加 1N H₂SO₄ 100ml, 精确吸取标准汞液 (1μg/ml) 0、1、2、3、4、5ml 分别加入分液漏斗中, 再各加盐酸羟胺溶液 2.5ml, 30% HOAc 5ml, EDTA-2Na 溶液 2.5ml, 再添加 1N H₂SO₄ 溶液使其总体积为 140ml, 准确加双硫腙工作液 10ml, 猛烈振摇 2 分钟 (200 次左右), 静置分层。通过脱脂棉滤入 2cm 比色皿中, 用分光光度计在 492nm 波长下测其消光值 E。以消光值为纵座标, 汞含量为横座标, 绘制标准曲线。

(2) 样品处理: 将已磨碎均匀样品 25.××g 于 500ml 烧瓶中, 加玻璃珠 3 粒, 装上冷凝管 (长 40cm, 磨口球形冷凝管), 由冷凝管口加硝酸 3—20ml (注 1)、硫酸 10ml, 摇动

数次,开始用小火加热。待泡沫产生,停止加热,直至剧烈反应平息后再加热,保持消化液沸腾,回流1.5—3小时(注2)(此时样品应呈透明浅黄色)。稍冷后缓缓加入盐酸羟胺溶液10ml,继续加热回流10分钟,以分解残余的HNO₃,冷后用少量重蒸馏水冲洗冷凝管,取下烧瓶,经过速滤纸过滤到250ml容量瓶中,加重蒸馏水到刻度。

(3) 样品分析:吸取消化液100ml于分液漏斗中,加盐酸羟胺溶液2.5ml,30% HIOAc 5ml, EDTA-2Na溶液2.5ml,加重蒸馏水使其总体积为140ml,加CCl₄10ml,振摇1分钟,放置分层后,弃去CCl₄层,准确加双硫腙工作液10ml(注3),猛烈振摇2分钟,静置分层后,通过脱脂棉滤入2cm比色皿中。同时作空白试验。用分光光度计在492nm波长下,以试剂空白为零点,测定其消光值E。

16-5.3.5 结果计算

$$\text{汞 (mg/kg)} = \frac{C \times 1000}{W \times \frac{100}{250}}$$

式中: C——标准曲线上查得汞量 (mg);

W——试样重量 (g);

$\frac{100}{250}$ ——分取倍数;

1000——化kg中mg的乘数。

16-5.3.6 注释

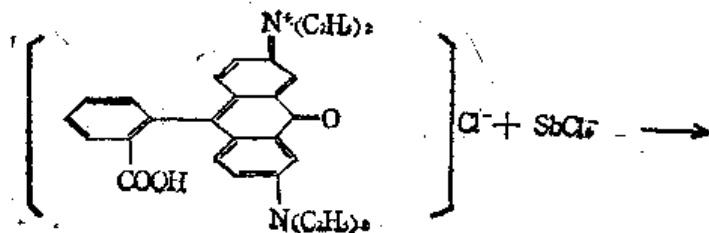
(注1) 汞是极易挥发的金属元素,在消化过程中必须保持氧化状态(有HNO₃存在),以避免汞损失。

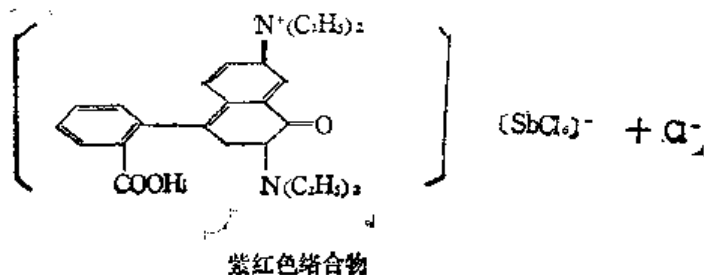
(注2) 硝酸用量和消化时间,视不同样品适当增减。如遇样品在消化过程中转变为棕褐色,应立即补加HNO₃,每次加0.5ml,直到消化液呈透明浅黄色为止。但应注意尽量少加HNO₃,以防残留HNO₃分解不尽而氧化双硫腙。

(注3) 双硫腙及其汞盐对光和热都非常敏感,故应避免在日光直接照射下操作。

16-5.4 铊的测定——罗丹明比色法

16-5.4.1 原理 SbCl₅⁻与罗丹明B (Rhodamin B)试剂在酸性溶液中生成紫红色络合物,溶于有机溶剂苯等试剂中。溶液颜色的深浅与铊的含量成正比。反应式如下:





16-5.4.2 主要仪器 分光光度计。

16-5.4.3 试剂

- (1) 6N HCl: 用浓HCl (二级) 与水等量混和。
- (2) 3N H₃PO₄: 用 85% H₃PO₄ (二级) 70ml 与水稀释至 1000ml。
- (3) 浓 H₂SO₄ (二级)。
- (4) 70% HClO₄ (二级)。
- (5) 0.02% 罗丹明B溶液: 称取 0.02g 罗丹明B, 用水稀释至 100ml。
- (6) 铈标准溶液: 称取 0.1000g 铈金属溶解于 25ml 浓 H₂SO₄ 中, 并小心地用水稀释至 1000ml。此液为 100μg/ml Sb。取此液 2.0ml 移入 200ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 此为 1μg/ml Sb。

16-5.4.4 操作步骤

- (1) 样品处理: 同 16-4.2.4 湿灰化法。
- (2) 样品分析: 吸取消化液 10ml 入 125ml 三角瓶中, 加入 5ml 浓 H₂SO₄, 小心加热至溶液冒白烟为止。冷却后再加入 70% HClO₄ 10 滴, 摇匀后, 继续加热直至溶液冒白烟为止。冷却, 将三角瓶放入冰水浴中冷却 50 分钟(注1)。然后加入预先在冰浴中冷却的 6N HCl 5ml, 在冰浴中放置 15 分钟后, 再加入预先在冰浴中冷却的 3N H₃PO₄ 8ml, 立即加入罗丹明B溶液 5ml, 在冰浴中摇匀后移入 125ml 分液漏斗中, 同时加入预先在冰浴中冷却的苯溶液 10ml, 激烈振摇 1 分钟, 静置分层。经棉花过滤苯溶液于比色皿内, 在分光光度计 565nm 波长测定光密度 E (以苯作空白)。根据光密度在标准曲线上查得 Sb 含量。

- (3) 标准曲线的绘制: 准确吸取 1μg/ml Sb 标准溶液 0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 ml, 分别移入 125ml 三角瓶中, 各加入浓 H₂SO₄ 5ml, 小火加热至溶液冒烟为止。以下操作同样品分析, 测得各标准液光密度, 绘制标准曲线。

16-5.4.5 结果计算

$$\text{铈 (mg/kg)} = \frac{C}{W} \times 1000$$

式中: C——样液中查曲线相当于标准溶液中 Sb 的量 (mg);
W——所取样本溶液相当样品的量 (g);

1000——化为kg中mg的乘数。

16-5.4.6 注释

(注) Sb与罗丹明B生成的络合物极不稳定, 必须在低温下进行反应, 因此操作要迅速, 试剂和容器皆必须先放在冰浴中冷却。

16-5.5 铜、铅、镉、锌的火焰原子吸收分光光度法

16-5.5.1 原理 样品经消化后, 采用二乙基二硫代氨基甲酸钠-二甲苯萃取法, 将铅、铜、镉、锌全部富集到有机相中或对锌量比较高的样品采用前三者富集到有机相中而锌留在水相中, 在空气-乙炔中进行原子吸收测定。本法操作简单, 测定灵敏度达到 10g 样品的最低检出浓度: Pb为 0.025ppm, Cd为 0.005ppm, Cu为 0.02ppm, Zn为 0.02 ppm (指采用 310 型原子吸收分光光度计)。

16-5.5.2 主要仪器 310 型原子吸收分光光度计及其附件; 10cm单缝燃烧器; Pb、Cd、Zn、Cu空心阴极灯; 空气压缩机; 乙炔气体; pH计。

16-5.5.3 试剂

(1) Pb、Cd、Cu、Zn的标准溶液: 按本章前述的化学分析方法测定Pb、Cd、Cu、Zn中标准溶液的配制方法, 用去离子水配制成Cd、Pb、Cu、Zn的标准贮备液。使用前用去离子水逐级稀释, 配制成每毫升含Pb、Cu各 5 μ g, 含Cd、Zn各 2 μ g的混合标准使用液; 或者配制成每毫升含Pb、Cu各 5 μ g, 含Cd 2 μ g, 含Zn 100 μ g, 供不调pH萃取的水相测Zn时的混合标准液使用。

(2) 1%二乙氨基二硫代氨基甲酸钠(注1)-二甲苯萃取溶液: 称取 1g 二乙氨基二硫代氨基甲酸钠 (DDC-Na), (二级) 溶解在 100ml二甲苯中。临用前配制。

(3) 二甲苯 (二级)。

(4) 浓H₂SO₄ (二级)。

(5) 30% H₂O₂ (二级)。

(6) 10%柠檬酸氢二铵溶液: 称取 10g柠檬酸氢二铵 (二级), 溶解于 100ml去离子水中。此液置于分液漏斗中, 加 1%DDC-Na二甲苯溶液 20ml, 振摇萃取, 静置, 弃去有机相, 共萃取 2 次, 以除去其中所含金属离子, 以免影响测定。

16-5.5.4 操作步骤

(1) 样品处理: 称取经细碎混匀样品 10.××g, 置 250ml开氏烧瓶中, 加 3 粒玻璃珠, 加 10ml浓H₂SO₄, 摇匀, 接着加入 30% H₂O₂ 3ml, 混匀片刻, 待激烈反应停止后, 小火加热煮沸, 并小心地逐滴添加H₂O₂溶液, 直至样品中有机物完全消化, 溶液澄清无色为止, 冷却后移入 100ml容量瓶。

(2) 萃取:

①不调pH的萃取: 将上述消化液用去离子水定容至 60ml, 混匀, 冷却后, 准确添加 1%DDC-Na二甲苯萃取液 5.0ml, 振摇 2 分钟, 静置分层, 随即用去离子水, 加入容量

瓶中,使有机相至容量瓶颈部。

②调pH的萃取,在上述消化液中添加甲基红指示剂2滴,加入10%柠檬酸氢二胺缓冲液5ml,用氨水将溶液的pH调到2.5—4.5(指示剂呈淡桔红色),然后用去离子水稀释至40ml,混匀,冷却。准确添加1%DDC—Na二甲苯萃取液5.0ml,振荡3分钟,静置分层,随即用去离子水加至有机相至容量瓶的颈部。

(3)原子吸收测定:原子吸收测定Pb, Cd, Cu, Zn的工作条件,列表16—2。

表 16—2*

测定 条件	被测定元素	铅	镉	铜	锌 (注2)	
					有机相测定	水相测定
吸收线波长 (nm)		283	229	3247	2138	2138
灯电流 (mA)		5	5	5	5	5
狭缝宽度 (mm)		0.2	0.1	0.1	0.2	0.2
空气流量 (L/min)		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
乙炔流量 (L/min)		0.7~0.9	0.7~0.9	0.7~0.9	0.7	0.7
辅助空气流量 (L/min)		6.4~7.0	6.4~7.0	6.4~7.0	6.4	0
光束高度 (mm)		6	6	5	6	6

* 乙炔气体压力固定为0.3kg/cm², 空气压力固定为3kg/cm²。

根据上述条件依次在调pH萃取的有机相中测定Pb、Cd、Cu和Zn(喷吸二甲苯调零, 喷雾速度为4.2毫升/分钟), 或在不调pH萃取的有机相中测定Pb、Cu和Cd后, 将水相稀释至100ml, 混匀, 在水相中测定Zn(喷吸去离子水调零, 喷雾速度为4.0毫升/分钟)。记录各元素的消光值, 减去空白消光值, 从标准曲线上查出各元素的含量。

(4)标准曲线的绘制: 吸取每毫升含Pb、Cu各5μg, 含Cd2μg, 含Zn2μg(或100μg—水相用)的混合标准溶液0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0ml, 分别置于6只100ml容量瓶中, 各加适量去离子水和10ml浓H₂SO₄, 同样准备两组, 分别按(2)项中所述两种萃取条件进行萃取。后按(3)项所列条件进行测定, 以扣除空白的消光值, 绘制成标准曲线。

16-5.5.5 结果计算

$$\text{铅或铜或镉或锌 (mg/kg)} = \frac{C}{W} \times 1000$$

式中: C——样液中相当于标准液中元素的量 (mg),

W——所取样液相当样品的量 (g),

1000——化kg中mg的乘数。

16-5.5.6 注释

(注1) 此所用DDC—Na二甲苯萃取液中, DDC—Na作为螯合剂, 二甲苯作为萃取剂。

(注2) 锌的测定可视样品中含Zn多少, 而决定用水相或有机相测定。

第十七章 无机肥料分析

随着我国化学肥料工业的迅速发展,化学肥料施用无论在数量或品种方面都在日益增加。而无论国产或进口的化学肥料,其氮、磷、钾的含量都有国家或企业规定的标准(见本书末附表 17)。

因此,化学肥料在一般情况下是不再需要分析其养分含量的。但是,在运输和贮存过程中可能因标签失落或混淆;有些化肥在贮存中亦可能变质,在一些小厂因其原料来源和技术设备条件所限制,化肥的成分和含量亦可能变动较大,对合理施肥和科学试验特别是在农业化学中的肥料试验会带来一定困难。另外,在磷肥中,有时磷矿粉直接施用,而其全磷及有效磷含量则因产地变化不一(见本书末附表 18)。这样,根据化学肥料中存在的的具体问题和需要情况,首先鉴别化肥的成分,确定分析项目然后分析化肥的各养分含量,供施肥和试验作依据是需要的。我国每年要进出口大量化肥,对化肥的鉴定是很重要的。

化学肥料组成较简单,定量分析时干扰因素较土壤、植物少,因此应用于土壤、植物等的分析方法在化肥分析中一般均可采用。但是,化学肥料的主要养分元素其含量是大量的,比土壤或植物含量可高出十几倍至几百倍。因此,在分析时应避免因样品称量过少或因稀释倍数过大而影响分析的准确性。如在氮素化肥分析中选用微量蒸馏或康维皿扩散法,在磷素化肥的全磷比色分析中选用钼蓝法都是不适宜的。

各地化肥均有国家或部颁布的标准分析方法,在一些小化肥厂还有一些简易分析方法,使用单位亦有各种快速分析方法。因此,在选用分析方法时,要根据具体目的、要求和设备条件确定选择适当方法。

无机肥料的水分是指外来水分,例如游离水和吸湿水,一般不包括化肥本身的结构水和结晶水。

测定无机肥料的水分含量,一般可采用烘干法。但是,由于无机肥料比较复杂,各种肥料对热稳定性不同,水分组成不同,因此有些肥料除加热外,还要降低气压,例如 60℃ 或常温减压恒重法;而有些肥料只能采用特殊的方法,例如电石法。因此必须根据无机肥料的性能,选择不同的测定方法。

17-1 无机肥料样品的采集和制备

正确的采样方法是整个分析工作的前提。

化学肥料的品种很多,状态各不相同,有固体的,有液体的,有均匀性好的,有些则

较差,如何在大批量的肥料中选取有代表性的,能正确反映一批样品情况的分析样品是一件细致而又艰巨的工作。因此,在采样时必须根据化肥的运输、包装、批号等情况决定取样的方法和取样的数量。

按国家或部颁布的各种化肥分析中,均有规定采样的相应方法。

17-1.1 样品采集

17-1.1.1 包装化学肥料 同批号袋装化肥在小于10袋时,可用取样器在每袋垂直插入3/4处取小量样品混合,按四分法缩分成0.25—0.5kg平均样品,保存于清洁的磨口玻璃瓶中,贴上标签,注明生产厂名称、产品名称、等级、批号和采样日期、采样人。在大批量化肥中,可在全部件数总量中抽取2%件数(但取样数不少于10件),然后按上述方法步骤取样,处理。

17-1.1.2 散装化学肥料 散装化学肥料取样点数须视化肥数量多少而定。一般都按车船载重量或堆垛面积大小,确定若干均匀分布的取样点,从各个不同部位采集。为保证样品的代表性,取样点应不少于10个。取样量及样品按17-1.1.1处理和保存。

17-1.1.3 液体肥料 这类化肥,大都是均匀的水溶液,对于大件容器贮运的化学肥料,可以在其任意部位抽取需要的量,一些不均匀的液体肥料,可在上中下各部位抽取,所取平均样品不少于500ml。平均样品应装于密封的塑料瓶或玻璃瓶中,同上处理保存。

对于用罐、瓶、桶贮运的肥料,每批按总件数的5%件数取样,但取样数量不得少于3件,平均样品不少于500ml。

17-1.2 样品制备

化学肥料因其种类和分析的要求不同,在制样时有所不同。

1. 小粒状(或粉状)均匀性较好的化肥如硫酸铵、氯化铵、过磷酸钙、氯化钾、硫酸钾等可充分混合均匀后直接称样分析。

2. 块状化肥如未经磨粉的钢渣磷肥、熔渣磷肥、钙镁磷肥、脱氟磷肥以及结块的过磷酸钙和重过磷酸钙则在分析之前逐步击碎缩分至20g左右,研磨全部通过100号筛(孔径0.149mm)贮存作全磷有效磷分析样品。

3. 以矿石形态存在的磷矿石、钾长石的磷钾含量分析,将矿石逐步击碎缩分至20g左右,研磨至全部通过120—170号筛(孔径0.125—0.088mm),混合均匀,贮存。

17-2 氮素化肥的测定

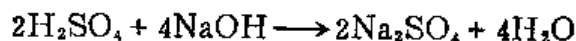
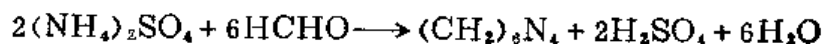
无机氮肥包括部分有机态氮肥系指含氮的单质肥料或含氮的复合肥料,其主要以铵态、硝酸态、酰胺、氰氨等形式存在。在测定其含氮量时可以通过一定化学处理,把各种形态的氮素转化为铵形态进行测定。

一般说来,以铵形态存在的氮都可以用甲醛法、蒸馏法测定其含氮量,氨水、碳酸氢铵和碳铵母液还可以采用简便的酸量法测定。甲醛法有操作简单、快速的优点,但必须严格控制操作条件,否则可能产生较大的误差。蒸馏法结果准确可靠,应用广泛,是测定氮的标准方法,但操作较麻烦。酸量法亦有快速的优点,但只能应用在氨水和碳铵一类化肥含氮量的测定,若样品纯度较差时往往使分析结果偏低。由于各方法的准确度要求不同,所得结果往往是有差别的。因此化肥的分析一定根据国家或部颁布方法进行。

17-2.1 铵态氮肥中氮的测定

17-2.1.1 甲醛法

17-2.1.1.1 原理 铵盐(如硫酸铵、氯化铵或其它与强酸结合的铵盐)溶液中的铵离子能与甲醛作用,生成六亚甲基四胺,同时放出等当量的游离酸,以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为例,



用标准NaOH滴定生成的酸即可间接计算硫酸铵的氮含量。

反应式中生成的 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 是一种弱碱 ($K_b = 8 \times 10^{-10}$), 其水溶液pH值约为 8.6, 因此滴定时应选用酚酞为指示剂, 终点pH8.8—8.9。

17-2.1.1.2 试剂

1. 0.5N NaOH (CP) 标准液: 溶解 10g 化学纯NaOH于 500ml 蒸馏水中, 摇匀, 贮于塑料瓶中, 静置, 如有沉淀则过滤后用分析纯邻苯二甲酸氢钾标定。

2. 0.05N NaOH 溶液。

3. 18% 中性甲醛溶液: 加等量蒸馏水于甲醛中, 用 0.05N NaOH 溶液滴至酚酞指示剂呈微红色。

4. 甲基红指示剂: 0.1% 乙醇溶液。

5. 酚酞指示剂: 1% 乙醇溶液。

17-2.1.1.3 测定步骤 称取样品 4.1×g 溶解于蒸馏水中, 无损地移入 100ml 容量瓶中定容, 摇匀。用移液管吸取 25ml 放入 250ml 三角瓶中, 加入甲基红指示剂 3 滴(注1), 如果出现红色则用 0.05N NaOH 中和至溶液呈金黄色(不作记录用量, 但不能过量)。加 18% 中性甲醛 20ml, 加水至约 80ml, 加热至 40℃(注2) (或放置 5 分钟) 滴入酚酞指示剂 3 滴, 在充分摇动下, 立即用 0.5N NaOH 标准溶液滴定, 观察溶液从红—黄—橙红色为终点。

17-2.1.1.4 结果计算(注3)

$$\text{N}\% = \frac{N \times V \times 0.014 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中: V ——消耗标准NaOH体积 (ml);

N ——标准NaOH的当量浓度;

0.014——1毫克当量的NaOH相当于氮的量 (g),

W ——样品重 (g)。

二次测定相差 $\leq 0.08\%$ 。

17-2.1.1.5 注释

(注1) 中和游离酸时只能用指示剂甲基红, 而不可用酚酞, 以防失 NH_3 。

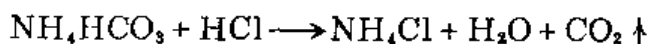
(注2) 甲醛与氨反应在 35°C 以上可迅速进行, 但若超过 60°C , 则将引起 $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ 的分解而放出 CO_2 , 影响滴定。

$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{>60^\circ\text{C}} 4\text{CH}_3\text{NH}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$ 故须保温于 40°C 为好。加水稀释为使溶液酸度勿过大, 以防形成 $\text{CH}_2 = \text{NH}$ 。

(注3) 如果样品为 NH_4NO_3 , 则按上述步骤进行分析, 将测定结果乘2。

17-2.1.2 碳酸氢铵含氮量的测定 (中和法)

17-2.1.2.1 原理 碳酸氢铵是碱性肥料, 可以用标准酸溶液直接滴定。



根据消耗标准酸的量计算样品的氮量。

17-2.1.2.2 试剂

1. 1N HCl标准溶液: 量取浓HCl (AR, 比重1.19) 85ml注入1L量筒中加水至刻度。
2. 1N NaOH标准溶液: 称取4.0g NaOH加水溶解后稀释至1L, 用苯二甲酸氢钾标定。
3. 0.1% 甲基红水溶液。

17-2.1.2.3 操作步骤 在清洁干燥的已知重量的称瓶中称取两份样品, 每份约 $2.1 \times g$ 左右, 分别浸入盛有1N HCl溶液50ml的400ml的烧杯中, 用玻棒打开称瓶盖, 充分而细心地搅拌, 使试样反应完全。加热煮沸5分钟, 冷却。加入甲基橙指示剂2滴, 在玻棒搅拌下用1N标准NaOH滴定至溶液呈现橙色为终点。

另取两份1N HCl 25.00ml于三角瓶中, 用NaOH标准溶液滴定。求算每毫升HCl相当于NaOH体积 (ml)。

17-2.1.2.4 结果计算

$$\text{N}\% = \frac{N(V_1 - V_2) \times 0.0140}{W} \times 100$$

式中: N ——标准NaOH的当量浓度;

V_1 ——HCl的量 (ml) 相当于NaOH标准溶液的体积 (ml);

V_2 ——滴定用去NaOH标准溶液的体积 (ml);

0.0140——氮的毫克当量 (g);

W ——样品重量 (g)。

两次平行测定相差不大于0.05%。

17-2.1.3 农用氨水中氮的测定 (中和法)

17-2.1.3.1 原理 在过量标准 H_2SO_4 存在下, 氨水与 H_2SO_4 反应生成硫酸铵, 余量

的 H_2SO_4 再用标准 NaOH 滴定,从而求出氨水中氮的含量。

17-2.1.3.2 试剂

1. $1N \text{H}_2\text{SO}_4$: 量取浓 H_2SO_4 (AR比重 1.84) 29ml 慢慢注入盛有 1000ml 水的烧杯中, 冷却后盛入瓶中。

2. 其余试剂同 17-2.1.2.2。

17-2.1.3.3 操作步骤 用干燥移液管吸取试样 1.50—2.00ml 置于预先放有 $1N \text{H}_2\text{SO}_4$ 标准溶液 50.00ml 的三角瓶中, 摇匀, 加入甲基红指示剂 3 滴, 用 $1N \text{NaOH}$ 标准溶液滴定剩余 H_2SO_4 至溶液呈金黄色为终点。同时用精密比重计测定试样的比重。

另取两份 $1N \text{H}_2\text{SO}_4$ 25.00ml 于三角瓶中, 用 NaOH 标准溶液滴定, 求算每毫升 H_2SO_4 相当于 NaOH 体积 (ml)。

17-2.1.3.4 结果计算

$$N\% = \frac{N(V_1 - V_2) \times 0.0140}{W} \times 100$$

式中: W ——试样的重量 (g), 在本操作中为氨水体积 (ml) $\times$ 比重。

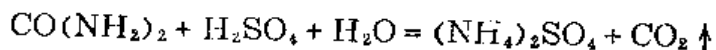
其余同 17-2.1.2.4。

17-2.2 尿素含氮量和缩二脲测定

17-2.2.1 尿素含氮量测定 尿素中酰胺态氮经酸分解成铵后, 可选用蒸馏法或甲醛法定氮。

尿素中常含有 0.5—1% 的缩二脲。测定尿素酰胺态氮含量时, 缩二脲中酰胺基亦被分解而成铵盐, 因此, 最后测定结果亦包括了缩二脲中的氮。

17-2.2.1.1 原理 用热的浓硫酸使尿素分解成硫酸铵, 经中和多余酸后, 用甲醛法测定 (见 17-2.1.1.3)。



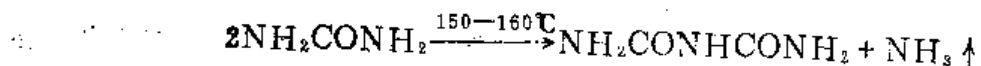
17-2.2.1.2 试剂 浓硫酸, 比重 1.84。

其余试剂见 17-2.1.1.2。

17-2.2.1.3 操作步骤 称取尿素 1.1×g 左右, 放入 50ml 开氏瓶中, 用少量水洗下粘附在瓶壁的细粒并使样品溶解, 加入浓硫酸 5ml, 摇匀, 瓶口放一小漏斗, 在石棉网上文火加热, 直至无 CO_2 气泡放出并出现白烟时取下冷却。用水冲洗漏斗, 将全部溶液移入 100ml 容量瓶中定容。

吸取该溶液 25ml 于 250ml 三角瓶中, 加水 20ml, 以下操作及计算见 17-2.1.1.3。

17-2.2.2 尿素中缩二脲测定 在尿素的生产过程中, 由液体制成结晶或颗粒尿素时, 须经过加热浓缩过程。此时可能生成小量的缩二脲, 其反应如下,



缩二脲是尿素肥料中的有害物质, 含量高至一定量时, 将对作物产生毒害, 甚至死亡。因此尿素中缩二脲含量是产品质量鉴定的一项重要指标, 按标准规定一级品尿素的缩二脲含量不高于 0.5%, 二级品不高于 1.0%。

17-2.2.2.1 原理 缩二脲在酒石酸钾钠的碱性溶液中与硫酸铜反应生成红紫色的缩二脲铜络合物(注1), 其呈色深浅与缩二脲量成正比, 故可利用比色法测定其含量。



17-2.2.2.2 主要仪器 72 型分光光度计。

17-2.2.2.3 试剂

1. 铜复盐溶液的制备: 称取 40g 酒石酸钾钠 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和 10g 硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 于烧杯中, 用 0.2N NaOH 溶解后, 全部移入 1000ml 容量瓶中。再用 0.2N NaOH 稀释至刻度, 摇匀, 放置一天后使用。

2. 缩二脲标准溶液的制备: 称取预先在 105°C 下烘干的分析纯缩二脲 5.0000g, 溶于不含 CO_2 的微温蒸馏水中, 移入 500ml 容量瓶内, 冷却, 稀释至刻度, 摇匀。此溶液 1ml 含缩二脲 10mg。

17-2.2.2.4 操作步骤

1. 标准曲线的绘制: 取 100ml 容量瓶 6 只, 分别加入标准缩二脲溶液 0.0, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0ml, 各加水至约 50ml, 用滴定管准确加入铜复盐溶液 40ml, 于 $30 \pm 5^\circ\text{C}$ 水浴中放 15 分钟, 充分摇动, 冷却, 定容。用 540nm (纳米) 波长, 在光电比色计上测定吸收值。以吸收值为纵坐标, 缩二脲含量 (mg) (注2) 为横坐标, 绘制标准曲线。

2. 样品测定: 称取样品 3.00—8.00g 于 100ml 容量瓶中, 加水至约 50ml, 充分摇动后, 其余操作均与标准溶液相同, 最后比色测定。

17-2.2.2.5 结果计算

$$\text{缩二脲}\% = \frac{\text{比色得缩二脲毫克数}}{W \times 1000} \times 100$$

式中: W ——为样品重克数;

1000——为毫克数化为克数。

17-2.2.2.6 注释

(注1) 铜络合盐法不适用于加入碱性显色剂时会产生浑浊的试样。同时铵盐对本法有干扰, 当每百毫升显色液含有 NH_4-N 2mg 以上时生成蓝色的铜氨络合物而产生正误差。

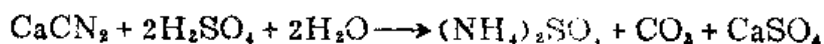
(注2) 缩二脲反应呈色物的吸光曲线的最大值是随显色液的碱度而变化, 碱的最终浓度为 $0.2N$ 时, 最大的吸光度波长为 $540nm$ 左右。

17-2.3 石灰氮中氮的测定

石灰氮即氰氨化钙 ($CaCN_2$), 所含的氮主要是以氰氨基 ($=CN_2$) 形态存在的。测定其氮的含量常用的有凯氏法和硝酸银量法。开氏法测定的氮是包括石灰氮肥的氰氨态氮和可能作为杂质而存在的其它形态的氮; 硝酸银量法则测定只是氰氨态氮 ($CaCN_2$ 和 H_2CN_2)。

17-2.3.1 开氏法

17-2.3.1.1 原理 在有硫酸铜、硫酸钾加速剂参与下, 用浓硫酸消煮, 把氰氨基化钙中的氰氨基态氮转化成硫酸铵。



消化好的溶液经加碱蒸馏测定氮的含量。

17-2.3.1.2 半微量蒸馏装置 (本书图 4—2)。

17-2.3.1.3 试剂

1. 硫酸铜 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)。

2. 硫酸钾 (K_2SO_4)。

3. $0.1 \times \times N$ H_2SO_4 标准溶液; $3ml$ 浓 H_2SO_4 注入 $1L$ 水中, 用 Na_2CO_3 或硼砂标定。

其余试剂同 4-2.1.3 中 1.2.3.4。仅将 $2\% H_3BO_3$ 指示剂溶液改为 $3\% H_3BO_3$ 指示剂溶液。

17-2.3.1.4 测定步骤

(1) 称取样品 $1.1 \times \times g$ 置于 $100ml$ 开氏瓶或消煮管中, 加入 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ $0.5g$, K_2SO_4 $3.5g$, 浓 H_2SO_4 $10.0ml$, 按 4-2.1.4 步骤 (1) 消化(注1)。然后将消化液移入 $100ml$ 容量瓶中 (事先已加水 $20ml$), 以少量水冲洗开氏瓶或消煮管 3 次, 冲洗液都倒入 $100ml$ 容量瓶中, 最后定容。

(2) 吸取试液 $25.0ml$ 于半微量蒸馏器中, 其蒸馏、滴定步骤同 4-2.1.4 (2) (3)。(不同是, 量取 $3\% H_3BO_3$ 指示剂溶液 $25ml$ 于 $250ml$ 三角瓶中, 放在冷凝管下端, 管末端务必浸入硼酸溶液里(注2)。加 $4\% NaOH$ $10ml$ 。蒸馏约 20 分钟。用 $0.1 \times \times N$ 标准酸溶液滴定)。同时做空白试验。

17-2.3.1.5 结果计算

$$N\% = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 0.014 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中: 分取倍数 $\frac{100}{25}$

其余符号意义同 4-2.1.5。

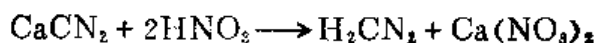
17-2.3.1.6 注释

(注1) 氰氨基化钙含有较多的煤屑, 至消化结束时仍可能有黑色小粒存在, 此时可认为消化完全。

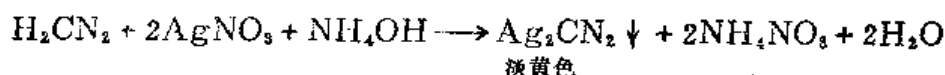
(注2) 由于含N量较高的样品, 为了防止加碱时氨挥发损失, 冷凝管末端要浸入硼酸吸收液。

17-2.3.2 硝酸银容量法

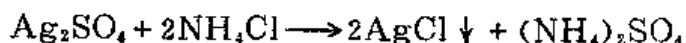
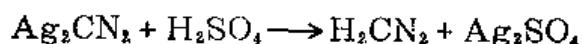
17-2.3.2.1 方法原理 样品在微酸性的 HNO_3 溶液中提取使 CaCN_2 转化为 H_2CN_2 。



H_2CN_2 在 NH_4OH 存在下, 与 AgNO_3 作用。



生成的 Ag_2CN_2 沉淀经过分离除去氨之后用过量的标准 H_2SO_4 溶解 Ag_2CN_2 , 生成 Ag_2SO_4 , 在饱和 NH_4Cl 存在下, 转化成 AgCl 沉淀。



余量 H_2SO_4 用标准 NaOH 滴定至甲基橙指示剂终点。pH约 4.4 与生成的 H_2CN_2 的 pH 相近, 不干扰 NaOH 滴定。

17-2.3.2.2 试剂

1. 1:3 HNO_3 溶液。
2. 1:1 氨水。
3. 饱和 NH_4Cl , 30g NH_4Cl 溶于 100ml 水中。
4. 0.1N H_2SO_4 , 见 17-2.3.1.3。
5. 0.1N NaOH , 配制后标定其准确浓度。
6. 10% AgNO_3 , 10.0g AgNO_3 溶于 100ml 水中, 贮于棕色试剂瓶中。

17-2.3.2.3 测定步骤 称取经磨细过 60 目的样品 (注1) $1.1 \times g$ 于 250ml 容量瓶中, 用少量水冲洗瓶颈至水量 100ml 左右, 加入酚酞 2 滴, 逐滴加入 1:1 HNO_3 并不断摇动至酚酞无色 (注2), 再过量 1—2 滴使溶液 pH 值为 4 左右。摇动半小时, 用 1:1 氨水中和溶液为酚酞红色, 再多加 5ml 以保证溶液呈氨性 (注3), 用水定容, 摇匀。用于滤纸过滤 (注4) 弃去最初的 10—15ml 滤液。

吸取滤液 50.00ml 于 100ml 烧杯中, 逐滴加入 AgNO_3 并不断搅拌 (注5) 至不再出现沉淀。静置 5—10 分钟, 再加 1 滴 AgNO_3 检查是否沉淀完全 (注6)。用慢速滤纸过滤, 用水反复洗涤烧杯及沉淀至最后滤出液呈中性 (酚酞指示剂检查不显红色) (注7)。将滤纸连同沉淀转入 250ml 三角瓶中, 加入 0.1N H_2SO_4 标准溶液 25.00ml (注8), 用玻璃棒捣碎滤纸, 加入饱和 NH_4Cl 溶液 3ml (注9), 甲基橙指示剂 2—3 滴, 摇匀, 用 0.1N NaOH 标准溶液滴定余量的 H_2SO_4 至由红变金黄色 (注10)。

17-2.3.2.4 结果计算

$$N\% = \frac{(N_1V_1 - N_2V_2) \times 0.0140 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中: N_1V_1 ——标准硫酸当量浓度和体积 (ml);

N_2V_2 ——标准 NaOH 当量浓度和体积 (ml);

W ——样品重 (g)。

两次平行测定结果 $\leq 0.1\%$ 。

17-2.3.2.5 注释

(注1) CaCN_2 样品有时因吸湿而结块, 为增加样品均匀性, 样品需经过低温干燥 (不能超过 100°C , 不然会因吸收 CO_2 而改变样品含量), 研细。

(注2) HNO_3 中和样品 CaCN_2 水解生成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和杂质 CaO 因随中和而 CaCN_2 不断水解和 CaO 的逐步溶解, 会使溶液的 pH 反复变化需经过多次反复的中和才能达到酚酞的稳定中性。多加 1—2 滴 HNO_3 以保证溶液呈微酸性。

(注3) 保证溶液有足够的 NH_4OH 使 H_2CN_2 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CN}_2$ 盐, 过多的 NH_4OH 对后续步骤加 AgNO_3 的分析不利。

(注4) 石灰氮含有许多不溶性杂质, 如氧化铁、氧化铝、煤炭屑等, 滤液必须要清沏。

(注5) 逐滴加入是必要的, 特别是接近生成 Ag_2CN_2 沉淀时更是这样。若快速的加入, 有可能生成 AgHCN_2 。

(注6) 由于 Ag_2CN_2 溶于氨性溶液中, 有多量的 NH_4OH 存在将消耗大量的 AgNO_3 形成银氨络合物。当溶液的酚酞红色褪至微红色时 (pH 约 8.9), 才有少量 Ag_2CN_2 生成, 加入的 AgNO_3 至酚酞无色时才见有大量浅黄色的 Ag_2CN_2 沉淀 (pH 8.6), 至沉淀完全时, pH 约 7.2 (最后溶液 pH 的大小决定于 AgNO_3 过量的程度)。

(注7) 最后测定为中和滴定, 沉淀或滤纸上有氨直接影响测定结果。

(注8) 石灰氮含 CN^{2-} 高的可再增加 H_2SO_4 用量, 以保证回滴时消耗 NaOH 量在 10ml 以上。

(注9) 加入 NH_4Cl 促使 Ag_2SO_4 转化为更难溶解的 AgCl , 以除去其干扰。但加 NH_4Cl 之后要立即滴定防止光照下久置生成黑色 Ag_2O , 影响终点观察。

(注10) 由于有大量的滤纸碎片和少量 Ag_2O , 对终点黄色的干扰, 所以对终点判断必须细加注意。

17-2.4 硝酸态氮肥中氮的测定

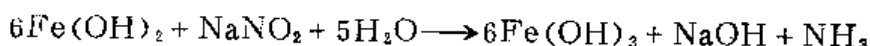
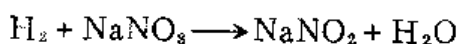
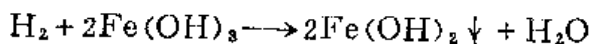
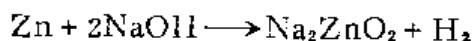
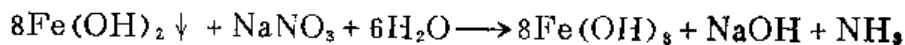
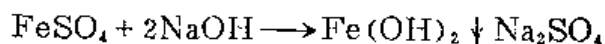
硝酸态氮化肥中氮的测定方法很多, 可利用强还原剂在酸性或在强碱性介质中还原硝酸态氮为氨。作为还原剂的有混合还原剂德瓦合金 (50% 铜, 45% 铝, 5% 锌)、铁粉—锌粉, 锌粉—硫酸亚铁等和单一还原剂铁粉、锌粉, 其中以铁粉还原法 (酸性介质) 和碱性介质中的锌粉—硫酸亚铁还原法回收率高, 重现性好。

近年来, 应用紫外光度法直接测定化学肥料中硝态氮含量亦可以取得很好的效果, 有快速、准确, 适合高含量硝酸态氮测定的特点。在 302nm 波长下, NO_3^- -N 在 100—1000ppm 浓度与光吸收度成线性关系, 相关系数在 0.999 以上。

17-2.4.1 Zn— FeSO_4 碱性介质还原蒸馏定氮法

17-2.4.1.1 原理 在强碱性溶液中, 锌与氢氧化钠作用生成氢并还原硝酸态氮为亚硝酸态氮, 同时氢还原高铁为亚铁而使亚铁周而复始而存在。亚铁还原硝酸态氮和亚硝态

氮为氨。在还原的同时蒸馏出的氨用标准浓度的酸吸收。标准碱回滴余量酸。其主要反应如下:



若要单独求算 NO_3-N 含量, 可单独测定其铵态氮含量再从总氮量中扣除(注1)。

17-2.4.1.2 主要仪器 同 17-2.3.1.2。

17-2.4.1.3 试剂

1. Zn— FeSO_4 还原剂: 按5份重量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和1份重量的 Zn 粉在干洁的研钵中研细过 60 目筛, 混合均匀。

2. 10N NaOH: 40.0g NaOH (CP) 用水溶解后冷却, 稀释至 100ml。

3. 0.250N H_2SO_4 : 取 1:1 H_2SO_4 14ml 加水至 1000ml, 摇匀后标定其浓度。

4. 0.1N NaOH: 称取 4.0g NaOH 用水溶解稀释至 1000ml, 准确标定其浓度。

5. 甲基红指示剂。

6. 纳氏指示剂。

17-2.4.1.4 操作步骤 称取肥料样品 $1.1 \times g$ 放在 50ml 烧杯中, 加少量水溶解后无损地转入 100ml 容量瓶中, 加水至刻度, 摇匀。吸取此溶液 10—20ml (使含氮量在 20mg 左右) 于 250ml 开氏瓶中, 加 Zn— FeSO_4 还原剂 3.0g (注2), 10N NaOH 10.0ml (注3) 立即装入定氮装置, 用蒸汽蒸馏或直接加热蒸馏(注4)。取 10.00ml 标准 H_2SO_4 吸收氨。蒸馏至馏出液 100ml 时, 用纳氏试剂检查最后馏出液是否蒸馏完全。

用标准碱回滴至甲基红呈黄色。同时作空白试验。

17-2.4.1.5 结果计算

$$\text{N}\% = \frac{(\text{NV} - \text{N}_1\text{V}_1) \times 0.0140 \times \text{分取倍数}}{\text{样品重 (g)}} \times 100$$

式中: NV——标准 H_2SO_4 的当量浓度和用量 (ml),

N_1V_1 ——标准 NaOH 的当量浓度和用量 (ml)。

两次平行测定结果允许差 $\leq 0.1\%$ 。

17-2.4.1.6 注释

(注1) 若用直接加热蒸馏, 可在样液中先加碱蒸馏之后, 加入还原剂再加适量水, 加热蒸馏。后者为 NO_3-N 含量, 若采用蒸汽蒸馏, 由于瓶中水量过多, 影响还原和蒸馏效果。

(注2) 每克还原剂可还原 NO_3-N 8—10mg。

(注3) 还原剂用量 (g) 与 10N NaOH 用量 (ml) 约为 1:4, NaOH 用量少了, 可能使结果偏低。

(注4) 直接加热蒸馏应补加水 80—100ml。

17-2.4.2 硝酸盐肥料中硝态氮的测定——紫外光度法

17-2.4.2.1 方法依据 1926年 Scheibe 观察到 NO_3^- 在波长 193.6nm 处有一最大吸收峰。后来 Buch 等认为 NO_3^- 在无机酸介质中的最大吸收波长为 198nm, 在这波长, NO_3^- 强烈地吸收紫外光。但是, 许多其它无机离子亦有吸收。其后许多学者在 NO_3^- 对紫外光吸收的研究中认为在 210nm 或 220nm 除 Fe^{3+} 和阴离子 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 OH^- 有较大于扰外, 其它离子干扰较少。有机物质在整个紫外光区均有吸收, 是紫外光度测 NO_3^- 的主要干扰物质。由于灵敏度很高, 因此利用紫外光度法测定土壤 NO_3^- 正逐步应用。在 302nm 处 (图 17-1) NO_3^- 对紫外光亦有一个克分子吸收系数为 8 的弱吸收, 适合于高含量硝酸盐无机肥料测定 $\text{NO}_3\text{—N}$ 含量。干扰物主要为可溶性有机物, 三价铁离子浓度高时亦有干扰。其它无机离子在 302nm 无明显吸收。

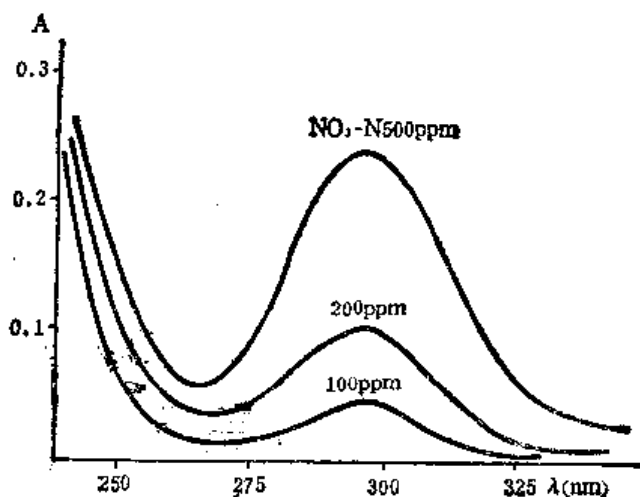


图 17-1 $\text{NO}_3\text{—N}$ 吸收曲线

17-2.4.2.2 主要仪器 751 紫外分光光度计。

17-2.4.2.3 试剂

1. 硝酸态氮标准溶液: 称取 KNO_3 (A. R, 110°C 烘干 2 小时) 30.092g 或 NaNO_3 (AR, 在 110°C 烘干 2 小时) 30.341g 于 1L 容量瓶中, 用水溶解后, 加水至刻度, 摇匀。此溶液含 $\text{NO}_3\text{—N}$ 5mg/ml。

17-2.4.2.4 测定

1. 标准曲线制备: 取标准溶液分别制成 $\text{NO}_3\text{—N}$ 100—1000ppm 的系列溶液, 在紫外分光光度计 302nm 波长分别以水为空白测定各标准的吸收值, 做成曲线。

2. 称取硝酸盐肥料样品 0.5××g (使含 $\text{NO}_3\text{—N}$ 在 400—700ppm) 于小烧杯中加水溶解之后转移至 100ml 容量瓶中, 加水定容, 同上测定。

17-2.4.2.5 结果计算

$$\text{NO}_3\text{—N}\% = \frac{\text{ppm} \times V}{W} \times 10^{-4}$$

式中: ppm——标准曲线上查得样液 $\text{NO}_3\text{—N}$ 浓度,

V ——定容体积 (ml);

W ——样品重 (g);

10^{-4} ——从 ppm 换算为百分含量。

17-3 磷素肥料的测定

矿质磷肥中磷存在的形态比较复杂,一种磷肥往往含有多种磷的化合物。按其不同溶剂的溶解度情况可分为水溶性磷、枸溶性磷和难溶性磷。由于磷肥性质不同,测定方法不尽相同。

在有效磷的测定中,不同性质的磷肥其浸提溶剂的性质和浸提方法均有规定,必须严格按照规定的溶剂、规格和操作规程进行,不然对最后测定结果会造成很大的差别。例如过磷酸钙和重过磷酸钙有效磷的提取,是先用水浸提后,再用微碱性的柠檬酸铵溶液浸提测定其有效磷。沉淀磷酸钙以中性的柠檬酸铵溶液浸提后测定有效磷。钢渣磷肥、碱溶磷肥、钙镁磷肥、脱氟磷肥等是碱性的热制磷肥,用2%柠檬酸溶液在一定条件下(如样品与2%柠檬酸浸提剂比例,浸提时溶液温度等)浸提。有些磷矿粉有效磷的含量较高,可直接作为农田磷肥施用。一般须测定其全磷及有效磷含量,以计算枸溶率,枸溶率是评价磷矿粉肥效的重要指标。

肥料全磷测定样品的分解,用强酸如盐酸、硝酸或王水处理,使难分解的磷进入溶液,以测定全磷含量。

溶液中磷的测定可根据设备条件选用重量法(如磷钼酸喹啉,磷酸铵镁法等),容量法(磷钼酸铵容量法,磷钼酸喹啉容量法)和钒钼黄比色法测定。

磷钼酸喹啉重量法,容量法和钒钼黄比色法三种方法之间的准确度和精密度见表17-1。

表 17-1 三种磷分析方法的准确度和精密度

试 样	成 分	喹啉重量法(%)	喹啉容量法(%)	钒钼黄比色法(%)
KH_2PO_4	总 量	52.27 (0.18)	52.22 (0.11)	52.14 (0.06)
磷 矿 石	总 量	34.89 (0.13)	34.79 (0.10)	34.79 (0.10)
高 浓 度	可 溶 性	14.63 (0.11)	14.60 (0.09)	14.54 (0.09)
复 合 肥 料	水 溶 性	12.79 (0.08)	12.75 (0.07)	12.78 (0.07)
低 浓 度	可 溶 性	8.87 (0.05)		8.85 (0.05)
复 合 肥 料	水 溶 性	7.68 (0.05)		7.66 (0.05)
熔 融	总 量	20.75 (0.10)		20.69 (0.09)
磷 肥	枸 溶 性	20.64 (0.08)		20.60 (0.08)

摘自山添文雄《肥料分析详解》(中译本),表中分析数据是40—60个实验室测定的平均值(P_2O_5)括号内数据表示标准差。

测定的结果通常以 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 表示。但近年来,由于肥料品种趋向高浓度,多养分化,不少国家提出了用元素磷(P)表示的建议。如需要用P%表示,则它们之间的互换关系为:

$$\text{P}_2\text{O}_5\% \times 0.4364 = \text{P}\%$$

$$\text{P}\% \times 2.291 = \text{P}_2\text{O}_5\%$$

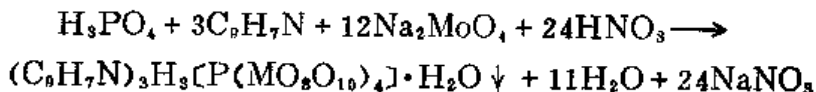
17-3.1 过磷酸钙中有效磷含量的测定

过磷酸钙主要是水溶性的磷酸一钙以及少量的磷酸二钙和磷酸三钙。水溶性磷或有效性磷在贮藏运输中可能会发生变化,或是部分地被固定。为鉴别过磷酸钙的品质,计算磷的施用量,需要测定有效磷含量或水溶性磷的含量。

过磷酸钙中游离酸主要为游离磷酸,游离酸能影响种子发芽,含量的多少是肥料质量鉴定项目之一。可采用水为提取剂,中和滴定法求出其含量。

17-3.1.1 有效磷测定(磷钼酸喹啉重量法) 样品先用水提取(可以用来测定水溶性磷),残留物再用柠檬酸铵溶液提取,将二者合并用以测定有效磷(注1)。

17-3.1.1.1 方法原理 经浸提后的含磷溶液,在酸性条件下,磷酸和喹啉钼酸钠试剂作用生成黄色的磷钼酸喹啉沉淀,其反应式如下:



沉淀经过滤、洗涤之后在180℃干燥至恒重。计算 P_2O_5 或P的含量。

17-3.1.1.2 主要仪器 分析天平,恒温干燥箱,4号玻璃漏斗,减压抽气装置。

17-3.1.1.3 试剂配制

1. 喹钼柠酮试剂的配制(注2): 溶液①,溶解70g钼酸钠于150ml水中; 溶液②,溶解60g柠檬酸于85ml浓硝酸和150ml水的混合液中,冷却; 溶液③,在不断搅拌下,缓慢地将溶液①加到溶液②中; 溶液④,取5ml喹啉($\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, AR不含还原物质)于35ml浓硝酸和100ml水的混合液中; 在不断搅拌下,将溶液④缓慢地加到溶液③中,放置暗处24小时,过滤,滤液加入280ml丙酮,用水稀释至1L,混匀,贮存于聚乙烯瓶中,放置暗处备用。

2. 微碱性柠檬酸铵溶液(彼得曼溶液)配制: 1L溶液中应含有173g结晶(未风化)柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)和42g以氮形式存在的氮(相当于61g氮)。配制手续如下。

用移液管吸取10ml 2:3的氨水,移入预先放有400—450ml水的500ml容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

吸取2份25ml的上述稀溶液分别放入预先加有25ml蒸馏水的250ml三角瓶中,加2滴甲基红指示剂,用0.1N H_2SO_4 标准溶液滴定到红色,一升氨水内含氮的克数(M)按下式计算:

$$M = \frac{NV \times 0.014 \times 1000}{10 \times \frac{25}{500}} = N \cdot V \times 28$$

式中: N, V 为标准硫酸的当量浓度和体积(ml)。

配制1L彼得曼溶液所需2:3氨水的升数为 V_2 。

$$V_2 = \frac{42}{M} = \frac{42}{N \cdot V \cdot 28} = \frac{1.5}{NV}$$

42 为配制每 1L 彼得曼溶液所需氮形式存在的氮的克数。按上述计算的 V_2 体积。如图 17—2 装置，将应取的氨水注入试剂瓶中，瓶上刻有标线 (1L)，另称 173g 结晶柠檬酸溶解在 250ml 水中，经分液漏斗慢慢注入盛氨水的试剂瓶中，用蒸馏水洗净漏斗，洗出液并入瓶中，加蒸馏水到刻度，静置两昼夜后使用。应注意，在整个配制过程中，瓶内温度不超过 20°C ，因此试剂瓶最好放在冰浴或水中冷却。

3. 1:1 硝酸：取化学纯浓硝酸与水等体积混合。

17-3.1.1.4 测定步骤 称取过磷酸钙样品 $2.5 \times x\text{g}$ ，置于 100ml 瓷蒸发皿中，用玻璃棒将小块研碎，加 25ml 水，重新研磨，将清液倾注入 250ml 容量瓶 (内含 5ml 1:1 HNO_3) 中，继续处理沉淀 3 次，每次加水约 25ml，然后将沉淀全部洗入滤纸上，并用水洗涤沉淀，到容量瓶达 200ml 滤液左右为止，用水稀释至刻度，摇匀，即为溶液 I。

将上述的残渣连同滤纸一并放入另一 250ml 容量瓶中，加入 100ml 碱性柠檬酸铵溶液 (彼得曼溶液) 紧塞瓶口，剧烈振摇容量瓶使滤纸碎成纸浆，然后将容量瓶置于恒温水浴中，在 $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 下保温 30 分钟 (每 10 分钟摇动一次容量瓶)，取出冷却至室温，用水稀释到刻度，摇匀，用干燥器皿和干滤纸过滤，弃去最初混浊滤液，所得滤液为溶液 II。

用移液管分别吸取溶液 I 和 II 10—20ml (约含 20—35mg P_2O_5) 一并放入 300ml 烧杯中，加入 10ml 1:1 HNO_3 溶液 (注 3)，用水稀释至 100ml，加热至近沸加入 50ml 喹钼柠酮试剂 (注 4)，用表面皿盖好，文火加热至沸一分钟，冷却至室温，冷却过程转动烧杯 3—4 次。

用预先干燥至恒重的 4 号玻璃坩埚过滤，先将上层清液滤完，然后用倾泻法洗涤沉淀 1—2 次 (每次用水约 25ml)，将沉淀移于坩埚上，再用水继续洗涤，所用洗涤水总量约 125—150ml，将坩埚连同沉淀在 180°C 干燥约 45 分钟 (或在 250°C 下干燥约 30 分钟) (注 5) 移于干燥器中冷却，称重。

按照上述手续进行空白试验 (注 6)。

17-3.1.1.5 结果计算

$$\text{P}_2\text{O}_5\% = \frac{(G_1 - G_2) \times 0.03207 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中： G_1 ——磷钼酸喹啉沉淀的重量 (g)；

G_2 ——空白试验所得磷钼酸喹啉沉淀的重量 (g)；

W ——称取样品的重量 (g)；

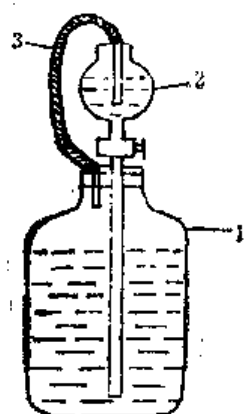


图 17—2 配制碱性柠檬酸铵溶液的装置

1. 瓶 2. 分液漏斗 3. 将氨气通至漏斗中的管子

0.03207——磷钼酸喹啉换算为 P_2O_5 的系数。

允许平行测定误差 $\leq 0.15\%$ 。

17-3.1.1.6 注释

(注1) 溶液中磷的测定,除了选用磷钼酸喹啉重量法或容量法外,亦可采用磷酸铵重量法或磷酸铵容量法,但采用钼黄比色法测定时,要注意柠檬酸的存在,对钼黄色度的影响,故一般不宜采用,但亦可先将柠檬酸用 HNO_3 破坏后,用钼黄显色测定[J. A. O. A. C, 43 (3): 478—498, 1960.]。

(注2) 喹钼柠酮试剂能腐蚀玻璃,受光后溶液将呈蓝色,故要求贮存于聚乙烯瓶中,并放置暗处。如已变为浅蓝色,可加1%溴酸钾溶液至颜色消失为止。

(注3) 磷钼酸喹啉沉淀可以在 HNO_3 溶液中进行,要求酸度不严,一般以 $1N HNO_3$ 左右为宜,不宜单独使用 H_2SO_4 为酸介质沉淀,因 H_2SO_4 能与磷钼酸喹啉形成白色沉淀导致结果偏高。

(注4) 沉淀时要有柠檬酸存在,有时还要加丙酮。

柠檬酸的作用:降低钼酸根的浓度,消除硅对测定的干扰。因为待测液中硅酸的存在能与喹钼柠酮试剂作用生成钼硅酸喹啉 $[(C_9H_7N)_3H_2SiO_4 \cdot 12MoO_3]$ 黄色沉淀,如有柠檬酸存在时,柠檬酸与钼酸盐络合,从而降低钼酸根的浓度至使硅酸达不到生成钼硅酸喹啉沉淀所需的浓度,但柠檬酸也不能太多以至过分降低钼酸根浓度使磷酸也不能生成沉淀。其次,柠檬酸的存在可防止钼酸钠在煮沸时水解释出 MoO_3 而使结果偏高。三是柠檬酸的存在使磷钼酸铵沉淀的溶解度更大于磷钼酸喹啉沉淀的溶解度,从而免除铵盐存在时的干扰。

丙酮存在的作用是它能改善磷钼酸喹啉沉淀的物理性能,使之颗粒增大、疏松、不粘附杯壁,便于过滤和洗涤。同时丙酮也可以消除铵盐生成磷钼酸铵沉淀的干扰。主要作用是改善沉淀的物理性能。如果不含 NH_4^+ 时,亦可不加丙酮,但在沉淀过程中,先将待测溶液加热至沸,在不断搅拌或摇动下,缓慢滴加喹钼柠酮试剂,最后再煮沸1—2分钟以保证得到颗粒较粗的沉淀。

(注5) 磷钼酸喹啉沉淀组成与干燥温度有如下关系。低于 $155^\circ C$ 时,沉淀组成为: $(C_9H_7N)_3H_2[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot H_2O$, $155-370^\circ C$ 时,沉淀组成为: $(C_9H_7N)_3H_2[P(Mo_3O_{10})_4]$, 高于 $370^\circ C$ 时,沉淀组成为: $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ 。

由于 $(C_9H_7N)_3H_2[P(Mo_3O_{10})_4]$ 沉淀组成稳定,而且易于干燥至恒重,故常控制在 $155-370^\circ C$ 范围内进行烘干、称重。

(注6) 用过的坩埚残存的沉淀可用氨水 (1:1) 泡浸到黄色消失,用水洗净烘干备用。

17-3.2 碱性热制磷肥有效磷的测定 (2%柠檬酸浸提)

这类磷肥系高温烧制而成,呈碱性。主要种类有钢渣磷肥、钙镁磷肥、钙镁磷钾肥、脱氟磷肥等。其主要成分是磷酸四钙,不溶于水但能溶于2%柠檬酸溶液,为枸橼性有效磷。溶液中的磷可用喹啉重量法、喹啉容量法或钼钼黄比色法测定。

17-3.2.1 磷钼酸喹啉重量法

17-3.2.1.1 方法原理 见17-3.1.1.1。

17-3.2.1.2 主要仪器 同17-3.1.1.2。

17-3.2.1.3 试剂配制

1. 2%柠檬酸溶液:称取20g结晶柠檬酸 ($H_3C_6H_5O_7 \cdot H_2O$, AR) 溶于水,稀释

至 1L。

其余试剂见 17-3.1.1.3。

17-3.2.1.4 测定步骤 称取试样 $1.1 \times g$ 置于干燥的 250ml 三角瓶中, 用移液管吸取 100ml 预先加热至 25—30℃ 的 2% 柠檬酸溶液注入三角瓶中, 塞紧瓶塞, 保持温度在 25—30℃ 之间振荡 30 分钟 (注) 立即用干燥漏斗和双层干燥滤纸过滤于干的三角瓶中, 弃去最初滤液, 用移液管吸取含有 20—30mg P_2O_5 的滤液按 17-3.1.1.4 步骤分析和按 17-3.1.1.5 计算。

17-3.2.1.5 注释

(注) 浸提时溶液温度对磷提取量有影响, 以 17.5℃ 为标准温度, 每升高 1℃, 测出 P_2O_5 % 增减 0.04%。这里 25—30℃ 提取是按参考文献 [5]。

17-3.2.2 钒钼黄比色法

17-3.2.2.1 方法原理 在酸性溶液中正磷酸同钼酸及偏钒酸盐起反应, 形成稳定黄色的三元杂多酸 (注 1), 溶液颜色的深浅与磷含量 (1—20ppm P) 成正比, 可以比色定量磷。

黄色溶液的吸光曲线其最大吸收峰值波长因磷酸浓度不同而有变化, 随磷的浓度增加, 吸水极大值就越向长波一侧移动 (表 17—2)。比色时根据比色计的型号和溶液磷的浓度选用 400—490nm 波长或相应的滤光片。但是, 如果溶液中含有铁, 由于黄色干扰, 所以通常选用较长的波长如 450nm 或 470nm。然而值得重视的是波长由 400nm 增加到 490nm 时, 灵敏度将可能降低 10 倍。钒钼黄要求比色液的酸度 (终浓度) 范围很宽, 极限值为 0.04—1.6N。但由于溶液中硅、亚砷酸也可能形成类似的络合盐, 若酸度保持在 0.5—0.8N, 并控制钼酸盐在一定量范围, 就可以抑制这些络合盐的黄色, 防止干扰 (注 2)。因此最好选择 0.5—0.8N HNO_3 。钒酸盐的最终浓度范围是 8.0×10^{-5} — $2.2 \times 10^{-3}M$, 通常用后一浓度。钼酸盐浓度由于受柠檬酸共存影响, 一部分钼被掩蔽, 为使钼维持一定浓度水平, 要求溶液中钼酸盐的终浓度是 1.6×10^{-3} — $5.7 \times 10^{-2}M$ 。浓度过高, 在有硅干扰时, 会产生正误差, 若无硅干扰时, 会产生负干扰。显色所需要时间较短, 通常在 5—15 分钟内可显色完全。但在温度低时显色慢。显色恒定的溶液在 24 小时内, 其吸光值基本不变, 但因试样组成的差别, 颜色稳定性会受些影响, 往往标准系列溶液吸收值不变而样品吸收值发生了变化。

表 17—2 钒钼黄磷酸络合物吸收峰值

磷 的 浓 度 范 围 (mg/l)	波 长 (nm)
0.75—5.5	400
2.0—15	440
4.0—17	470
7.0—20	490

17-3.2.2.2 主要仪器 721 分光光度计。

17-3.2.2.3 试剂配制

1. 钒钼酸试剂: 12.5g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200ml 水中, 另将 0.625g NH_4VO_3 (偏钒酸铵) 溶于 150ml 沸水中, 冷却后加入 125ml 浓 HNO_3 (注 3), 再冷至室温。将钼酸铵溶液缓慢地注入钒酸铵溶液中, 随时搅拌, 用水稀释至 500ml。

2. 6N NaOH: 24g NaOH 溶于水中, 稀释至 100ml。

3. 2,6-或 2,4-二硝基酚指示剂: 0.25g 二硝基酚溶于 100ml 水中 (饱和)。

4. 50ppm 标准溶液准确: 称取 105℃ 烘干的 KH_2PO_4 0.2195g 溶于水转入 1L 容量瓶, 加水至约 400ml, 加浓 HNO_3 5ml, 用水定容。此为 50ppm P 的标准溶液 (即 0.05mg P/ml), 可长期保存使用。

17-3.2.2.4 操作步骤 用移液管吸取 17-3.2.1.4 制备的待测液 1.00ml (使含 P 0.05—1.0mg) (注 4) 放入 50ml 容量瓶中, 加水至约 35ml, 准确加入 10ml 钒钼酸铵溶液, 然后加水定容。放置 20 分钟后, 在分光光度计上选择 470nm 波长比色测定。同时做试剂空白试验, 以空白溶液调节吸光值零点。

工作曲线的绘制: 分别吸取 50ppm P 标准溶液 0 (空白)、2.50、5.00、7.50、10.00、15.00、20.00ml, 放入 50ml 容量瓶中, 各加入 1ml 2% 柠檬酸溶液, 加水至约 35ml, 同上步骤显色和比色。系列标准溶液的浓度为 0、2.5、5、7.5、10.0、15.0、20.0ppm P。以吸收率为纵坐标, 磷的浓度 (ppm) 为横坐标, 在方格纸上绘制工作曲线。

17-3.2.2.5 结果计算

$$\text{有效磷 (P) \%} = \frac{\text{ppm} \times \text{显色体积} \times \text{分取倍数}}{W \times 10^6} \times 100$$

式中: ppm——从工作曲线查得待测液中磷 (P) 的浓度,

10^6 ——将 ppm 换算成 g,

W——样品重量 (g)。

17-3.2.2.6 注释

(注 1) 三元杂多酸其组成尚不十分肯定, 有以 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3$ 表示, 反应式: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + 16(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 29\text{HNO}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4\text{NH}_4\text{VO}_3 \cdot 16\text{MoO}_3 + 29\text{NH}_4\text{NO}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$

(注 2) 碱性热制磷肥中硅 (SiO_2) 的含量大体上与磷的含量相当, 用枸溶性提取剂提取的试液, 硅会大部分溶解。若硅的含量低于磷的含量时, 对本方法没有特别的影响; 若硅的含量高于磷的含量时, 最好先将硅分离。

(注 3) 在 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 介质中均能显色, 如果在 HCl 介质中显色, 钒钼酸铵试剂应改用 HCl 系统配制。如在 H_2SO_4 介质, 钒钼酸铵试剂改用 H_2SO_4 系统配制。在 HNO_3 介质中, 氯离子超过 75ppm 有干扰。

(注 4) 吸取待测液不宜多于 5ml, 因为柠檬酸浓度太大时, 对磷的显色有抑制作用。若确需吸取高于 5ml 试剂, 可增加适量钒钼酸用量。

17-3.3 磷矿粉中磷的测定

磷矿粉是磷矿石经磨碎制成的，其全 P_2O_5 含量为 5—40%，有效 P_2O_5 1—8%，枸溶率 3—30%。

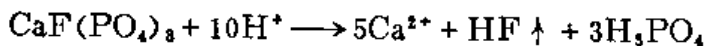
磷矿粉中含磷成分主要是氟磷酸钙 $[Ca_5F(PO_4)_3]$ ，不溶于水和柠檬酸溶液，而溶于强酸。磷矿粉的品质依各产地而不同，其品位按全磷含量评定。而枸溶率则是评定是否直接作为农用磷肥施用的指标。一般按枸溶率对作物可给性分级如下：<5% 极低，5—15% 低，15—20% 中，20—30% 高，>30% 为极高。

所以磷矿粉一般须测定其全磷及有效磷（2% 柠檬酸溶性）的含量。

磷矿粉全磷测定的方法，试样用酸溶解后溶液中磷的测定，可采用磷钼酸喹啉法、钼酸铵法、磷酸镁铵重量法和钒钼黄比色法。采用钒钼黄比色法测定，有手续简便快速、黄色稳定适应性广和干扰因素少的优点，尤其适于较低品位磷矿粉的测定，对于含磷高的样品，由于稀释倍数过分增大，可能带来较大误差。

17-3.3.1 全磷测定

17-3.3.1.1 方法原理 根据磷存在的形态，可用 HCl 、 HNO_3 或王水处理样品，使其中磷转变为正磷酸形式存在于溶液中。



生成的正磷酸与钒酸铵作用，形成黄色的络合物。黄色的深浅与磷的含量成正比，因此可用比色法测定磷（见 17-3.2.2.1）。

17-3.3.1.2 主要仪器 同 17-3.2.2.3。

17-3.3.1.3 试剂配制

1. 1:1 HNO_3 ，取 1 份浓 HNO_3 加 1 份水混合。
2. 10% HCl ，取 27.0ml 加水至 100ml。

其它试剂 见 17-3.2.2.4。

17-3.3.1.4 操作步骤 工作曲线的制作：除不加 2% 柠檬酸外，其它步骤与 17-3.2.2.4 同。

待测液的制备与测定：称取通过 100 号筛子的磷矿粉样品 $0.21 \times g$ 放入 100ml 三角瓶中，用少量水湿润后，加 1:1 HNO_3 10—15ml，加上小漏斗，在石棉网上或沙浴上徐徐加热 20 分钟，用水洗净小漏斗，将溶液低温蒸发至约 1ml（勿蒸干），加入 20ml 沸水，再加热至微沸，用致密无磷滤纸过滤，滤液接受在 100ml 容量瓶中，用热水洗滤纸 3—4 次，定容。（样本的处理也可用 10% HCl ，操作步骤相同）。

吸取 2—10ml 溶液（含 $P 0.05—2mg$ ）50ml 容量瓶中，加二滴二硝基酚指示剂，用 6N $NaOH$ 中和至刚现微黄色，加水至约 35ml，准确加钒钼酸试剂 10ml，定容，放置 15 分钟后测定吸收值。

同时作空白试验。

17-3.3.1.5 结果计算

$$P_2O_5\% = \frac{\text{ppm} \times \text{显色体积} \times 10^{-4} \times \text{分取倍数}}{\text{样品重 (g)}}$$

式中: 10^{-4} ——将 ppm 化为 %。

17-3.3.2 磷矿粉有效磷的测定 磷矿粉中的磷大部分是强酸溶性, 而其枸橼部分只占全磷的 5—20%。有效磷提取通常采用 2% 柠檬酸或中性柠檬酸铵(注1)。由于提取的有效磷浓度不高, 采用钒钼黄比色法是适宜的。

17-3.3.2.1 方法原理 见 17-3.2.2.1。

17-3.3.2.2 主要仪器 同 17-3.2.2.2。

17-3.3.2.3 试剂配制 同 17-3.2.2.3。

17-3.3.2.4 测定步骤 同 17-3.2.2.4。

17-3.3.2.5 注释

(注1) 用 2% 柠檬酸浸提磷时, 对于含 $CaCO_3$ 在 20% 以上的磷矿粉将因 $CaCO_3$ 的中和而消耗一部分柠檬酸, 至使结果偏低, 对这类样品采用中性柠檬酸更适合。

17-4 钾肥分析

KCl 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、草木灰和窑灰钾肥都是常用的钾肥。 KCl 、 K_2SO_4 、 KNO_3 是水溶性的中性盐, 可直接制成溶液后测定。草木灰中钾的主要形态为水溶性的 K_2CO_3 、 K_2SO_4 和少量 KCl , 占其全钾量 90% 以上, 因高温烧制尚有一部分成为难溶性硅酸钾的复盐, 因此, 这种灰肥通常用盐酸、硝酸或其它的混合液处理样品制成待测溶液。

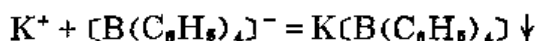
窑灰钾是水泥工业的副产品, 含钾量因其原料的成分、配料比和煅烧时钾的挥发率而异。一般含钾 (K_2O) 在 10—20%, 钾的存在形态除水或弱酸溶性钾 (如 K_2SO_4 , KCl , K_2CO_3 及铝酸钾、硅酸钾) 之外, 尚含有未经转化的矿石原料如钾长石、黑云母等。这种样品全钾量测定, 样品一般须经碱 (Na_2CO_3 , $NaOH$) 熔融或 HF 消化后制成待测溶液。这样的处理, 不但手续麻烦而且需要一定的设备条件。窑灰钾肥的有效钾占全钾 90% 以上。因此, 在一般例行分析中, 可用 HCl 、 HNO_3 或它们的混合液溶解样品以测定有效钾含量。

测定钾的方法有氯铂酸法、高氯酸法、钴亚硝酸钠法、四苯硼钠法等多种重量法、容量法, 还有比色法以及火焰光度法, 原子吸收分光光度法等。后三种是仪器分析方法, 有快速简便等优点, 但因化肥中钾的含量高, 稀释误差大, 一般不宜作化肥中钾的测定。四苯硼钾重量法和四苯硼季胺盐容量法尤其适合含钾化肥中钾的测定。

17-4.1 氯化钾、硫酸钾、硝酸钾的测定

17-4.1.1 四苯硼重量法

17-4.1.1.1 方法原理 溶液中钾离子与四苯硼酸根作用生成四苯硼酸钾白色沉淀。



此沉淀溶解度很小（水中溶解度为 $1.8 \times 10^{-6} M$ ），分子量大，热稳定性高（ $265^\circ C$ 分解）。

沉淀可在酸性和碱性介质中进行，而在酸性介质沉淀（ $0.1N HCl$ ）所得沉淀的颗粒粗大，便于过滤、洗净。

沉淀经分离、洗净、干燥、称重计算钾的含量。

17-4.1.1.2 主要仪器 同 17-3.1.1.2。

17-4.1.1.3 试剂配制

1. $1:1 HCl$ 。

2. 1.5% 四苯硼酸钠溶液：称取四苯硼酸钠 3.8g 于 500ml 烧杯中，加蒸馏水约 200ml 使之溶解，加入 2.5g $Al(OH)_3$ （亦可用 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ，用 20% $NaOH$ 中和至溶液成甲基红指示剂黄色（注 1）），摇匀，10 分钟，用紧密滤纸过滤，滤液在开始时如发现混浊，必须反复过滤至澄清为止。全部滤液收集于 250ml 容量瓶中，加入 20% $NaOH$ 0.5ml（注 2），边加边摇动，最后稀释至刻度。此溶液每毫升大致可沉淀 1mg 钾。

3. 四苯硼钾饱和溶液：40mg KCl （CP）溶于约 60ml 水中，加入 6N HCl 1ml 使溶液酸度在 0.1N 左右。滴加 1.5% 四苯硼酸钠约 20ml，静置片刻，过滤，用少量水洗沉淀 10 次，然后将沉淀移入 1L 水中，并加 $Al(OH)_3$ 1g，摇匀，放置过夜，过滤，滤液贮于试剂瓶中。

17-4.1.1.4 操作步骤 待测液制备：称取样品（经 $105^\circ C$ 烘干） $1.1 \times g$ 于干洁的小烧杯中，加少量水溶解，无损地移入 250ml 容量瓶中，加水定容（必要时过滤）。

测定：吸取滤液 10.00ml（含 10—20mg K）于 100ml 烧杯中，加水 10ml，滴加 6N HCl 7 滴，使溶液的酸度约为 0.1N。在不断搅拌下逐滴加入 1.5% 四苯硼酸钠试剂 10—20ml（每毫克 K 应加 1ml）（注 3）。放置 10 分钟，立即用预先在 $120^\circ C$ 烘干称至恒重的 4 号玻璃坩埚过滤器抽气过滤，并以四苯硼钾饱和溶液洗涤烧杯，把沉淀全部转移到坩埚中，洗沉淀 3—4 次，每次用 5ml（注 4），最后用水洗沉淀 2 次，抽干后，把坩埚和沉淀放在烘箱中于 $120^\circ C$ 烘干 1 小时后（注 5），取出，在干燥器内冷却称重。必要时再次烘干，称至恒重（注 6）。

17-4.1.1.5 结果计算

$$K\% = \frac{(W_1 - W_0) \times 0.1091 \times \text{分取倍数}}{W} \times 100$$

式中： W_0 ——坩埚重（g）；

W_1 ——坩埚加四苯硼钾重（g）；

W ——样品重（g）；

0.1091——四苯硼钾 $K[B(C_6H_5)_4]$ 换算为钾（K）的化学因素。

两次平行测定结果的允许误差 0.3%。

17-4.1.1.6 注释

(注1): 四苯硼钠溶解后, 由于有杂质, 多少有些沉淀或混浊产生, 直接过滤不能消除混浊, 用于测钾时, 则会因杂质的共同沉淀而产生误差。氢氧化铝沉淀在pH6.5—7.5可认为沉淀完全。用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀过的四苯硼钠溶液中含有的铝量在测定中即使全部沉淀对钾测定干扰亦忽略不计。若使用 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 溶液要加1—2滴甲基红, 然后用20%NaOH中和至溶液黄色。

(注2): 加入NaOH溶液是为了防止四苯硼钠的分解, 一般溶液的酸性越强, 温度越高, 四苯硼钠分解的速度越快。

(注3): 在微酸性溶液中, 四苯硼钠能与 NH_4^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Ce^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等生成沉淀, 若考虑肥料中含有这些非测定离子, 应加络合剂消除, 而 NH_4^+ 可加入甲醛消除。

四苯硼钠加入速度过快, 重现性较差。使四苯硼钠过量0.1—0.2%可使 K^+ 沉淀完全。

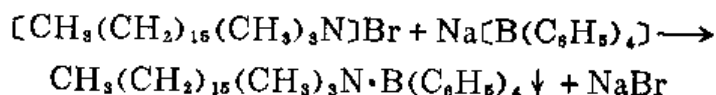
(注4): $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 在20°C时100ml水可溶解5.3mg或5.6mg, 用饱和四苯硼钾溶液洗涤, 由于同离子效应, 溶解度要降低至使 $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 因洗涤损失可以忽略。为增加洗涤效果, 每次加入下次洗涤液之前, 务必抽干, 在加入洗涤剂时要停止抽吸, 待加入后再进行抽吸。

(注5): 干燥温度若在130°C以上, 会在烘干过程中逐渐分解。

(注6): 玻璃过滤器重量与烘干时间及冷却时间有关, 所以前后两次的称重必须在同一条件进行, 另外, $\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 沉淀易溶于丙酮, 使用过的玻璃滤器要用丙酮泡浸干净。

17-4.1.2 四苯硼季铵盐容量法

17-4.1.2.1 方法原理 钾与四苯硼钠作用, 生成溶解度小, 组成稳定的四苯硼钾沉淀。当在含钾的待测液中准确加入定量而过量的四苯硼钠时, 与钾反应后, 溶液中余量的四苯硼钠在碱性条件下与季铵盐中阴离子型表面活性剂结合生成不具表面活性的胶体沉淀。以溴代十六烷基三甲胺为例其反应,



季铵盐能与达旦黄(终点由黄变成粉红色)或溴酚蓝(终点由紫变成蓝色)生成有色盐而指示终点。

17-4.1.2.2 试剂配制

1. 36—37%甲醛溶液。
2. 20%NaOH溶液: 溶解不含钾的分析纯NaOH 20g于100ml蒸馏水中。
3. 达旦黄指示剂(0.04%水溶液) 溶解40mg达旦黄于100ml蒸馏水中, 可保存三个月。
4. 溴酚蓝指示剂: 称取0.08g溴酚蓝溶于3ml 0.1NNaOH溶液中, 用水稀释至100ml。
5. 5%乙二胺四乙酸二钠盐溶液: 溶解50g乙二胺四乙酸二钠盐于100ml水中。
6. 四苯硼钠(简称STPB)标准溶液: 见17-4.1.1.2。
7. 0.8%溴代十六烷基三甲胺(简称CTAB)溶液: 称取溴代十六烷基三甲胺(CP)于大烧杯中, 加入10ml乙醇溶解, 用水稀释至500ml, 摇匀(注1)。
8. 钾标准溶液: 称取0.9535g(经105°C烘干2小时)KCl(KNO_3 1.2931g, K_2SO_4

1.1142g) 溶于水中转入 500ml 容量瓶, 用水定容, 此溶液 1 mg K/ml。

17-4.1.2.3 试剂标定

1. 四苯硼钠与溴代十六烷基三甲胺溶液的体积比 α : 在 150ml 三角瓶中加入水 50ml, 20% NaOH 1ml, 再加 36—37% 甲醛溶液 2.5ml, 准确加入四苯硼钠 5.00ml, 摇匀后, 加入达旦黄指示剂 8 滴, 用半微量滴定管滴加 CTAB 溶液至溶液由黄转为粉红色终点。按下式计算 CTAB 和 STPB 的体积比 (注 2)。

$$\alpha = \frac{V_{\text{STPB}} (\text{ml})}{V_{\text{CTAB}} (\text{ml})}$$

2. 四苯硼钠滴定度 (T) (注 3): 准确吸取标准含钾溶液 5.00ml (1mgK/ml) 于 100ml 容量瓶中, 加水稀释至 50ml 左右, 加入 20% NaOH 3ml, 36—37% 甲醛 5ml, 在不断搅拌下准确加入 STPB 10.00ml, 用水稀释至刻度, 摇匀。放置 20 分钟, 用慢速滤纸于干的 150ml 三角瓶中, 加入 0.04% 达旦黄指示剂 8 滴, 用 CTAB 溶液滴定至呈明显的粉红色。

$$T = \frac{A \times B}{V - (2.5 \times V_1 \times \alpha)} \quad (\text{STPB/mgK})$$

式中: A ——吸取标准钾溶液体积 (ml);

B ——每 ml 标准液含钾 (K) 的量 (mg);

V ——加入标准 STPB 的体积 (ml);

V_1 ——滴定时消耗 CTAB 体积 (ml);

α ——1ml CTAB 相当于 STPB 体积 (ml);

$$2.5 = \frac{100}{40} = 2.5。$$

17-4.1.2.4 测定步骤 称取经烘干的钾盐肥料样品 0.5xxxg 于 100ml 烧杯中, 加水溶解之后无损地转入 250ml 容量瓶中, 加水定容 (必要时过滤)。

准确吸取含钾溶液 5—10ml (使含 K 5—7mg (注 4)) 于 100ml 容量瓶中, 加入 EDTA 溶液 5ml, 20% NaOH 3ml 使溶液 pH 在 8—10 (注 5), 甲醛 2ml, 在不断摇动下, 用吸管或滴定管准确加入标准四苯硼钠 10.00ml (注 6), 用水定容。充分摇匀, 放置 20 分钟, 用慢速滤纸过滤于干的 150ml 三角瓶中 (去弃最初滤液)。

吸取上述滤液 40.00ml 于 150ml 三角瓶中; 加入 0.04% 达旦黄指示剂 8 滴, 用 CTAB 溶液回滴余量 STPB 至呈明显的粉红色为终点。

同时照上述操作做空白试验。

17-4.1.2.5 结果计算

$$K\% = \frac{(V_{\text{CTAB}}^0 - V_{\text{CTAB}}) \times 2.5 \times \alpha \times T \times \text{分取倍数}}{W \times 1000} \times 100$$

式中: V_{CTAB} ——待测液用去 CTAB 体积 (ml);

V^0_{CTAB} ——空白试验用去CTAB体积 (ml);

α —— $V_{STPB}(\text{ml})/V_{CTAB}(\text{ml})$;

T ——STPB滴定度 (T_{STPB}/mgK);

W ——样品烘干重 (g);

$$2.5 = \frac{100}{40}。$$

17-4.1.2.6 注释

(注1) CTAB 溶液应在20°C以上气温或水浴下配制,贮存时应在20°C以上,否则会有固体析出,使用时应注意其浓度的变化。如出现有固体物沉淀,应加热溶解之,另由于CTAB表面活性剂,要产生气泡,所以读数前必须从滴定管的上端除去气泡。

(注2) 即使试剂再纯,亦会因试剂不同,其含量也有所不同,所以要预先测定其与 STPB 的相对量,并尽可能使2ml CTAB相当于1ml STPB。

(注3) STPB 在碱性介质中虽然较稳定,但每隔一周仍需标定一次。

(注4) 吸取待测液含钾量和加入 STPB 的量最好与STPB标定时基本一致。因为不同的钾量和不同的STPB加入量对测定结果有影响,根据上述步骤,0.5g样品定容250ml, KNO_3 样品溶液吸取10.00 ml约含钾(K) 7mg; KCl 吸取5.00ml约含钾5mg; K_2SO_4 吸取 5.00ml 含K约4.5mg,可参考以上数字吸取待测液量。

(注5) $\text{K}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2$ 测定可在酸性、碱性条件下进行。碱性过强使沉淀过细,不利于过滤,另达且黄指示剂在pH8.5—10终点最敏锐。同时在此pH范围内沉淀有凝聚成球状的倾向而预示终点的到来。

(注6) STPB的过量浓度为0.075%以下时,会由于四苯硼钾沉淀溶解而产生误差,而过量太多,则回滴时过量CTAB体积过大,沉淀过多不利于操作和终点观察。要控制CTAB消耗量在10ml以下,所以STPB用量按理论量的1.5—2倍即可。按理论计算1mgK相当于STPB8.765mg,5—7mgK需1.5% STPB2.9—4.1ml,实际加入量5—8mlSTPB即可。这样,控制STPB过量浓度在0.1%,同时回滴时CTAB用量可控制在10ml以下。

17-4.2 灰肥中全钾测定

17-4.2.1 四苯硼重量法

17-4.2.1.1 方法原理 灰肥样品经消化后,使钾转入溶液中与四苯硼钠作用生成难溶性四苯硼钾沉淀。见17-4.1。

17-4.2.1.2 主要仪器 同17-3.1.1.2。

17-4.2.1.3 试剂配制

1. 浓HCl, CP。

2. 其它试见17-4.1.1.3。

17-4.2.1.4 操作步骤 称取样品(窑灰钾肥或草木灰) $2.1 \times g$ 放入100ml高型烧杯中,加少量水湿润后,盖上表面皿,小心滴加浓HCl 5ml(防止激烈反应使气泡飞溅)。待反应停止后,加水15ml,煮沸30分钟,取下冷却后加水数毫升,用中速滤纸过滤于250ml容量瓶中,用水洗涤烧杯并把全部沉淀转移至滤纸上,再用水洗涤残渣及滤纸数

次, 滤液定容到刻度。

吸取溶液 20.00ml (含 K10—20mg) 于 100ml 烧杯中, 加水 20ml, 在不断搅拌下逐滴加入 1.5% STPB 试剂 10—20ml, 以下步骤见 17-4.1.1.4 及 17-4.1.1.5。

17-4.2.2 四苯硼季铵盐容量法

17-4.2.2.1 方法原理 见 17-4.1.2.1。

17-4.2.2.2 试剂配制 见 17-4.1.2.2。

17-4.2.2.3 操作步骤 待测液的制备见 17-4.2.1.4。吸取待测溶液 5—10ml (含 K5—7mg) 于 100ml 容量瓶中, 以下操作按 17-4.1.2.3。

17-4.2.2.4 结果计算 见 17-4.1.2.4。

17-4.2.3 火焰光度法

17-4.2.3.1 方法原理 见 19-1.1。

17-4.2.3.2 主要仪器 火焰光度计。

17-4.2.3.3 试剂

1. 钾的标准溶液: 称取 KCl (AR) 1.5829g (在 100℃ 烘干) 或 K₂SO₄ (AR, 110℃ 烘干) 1.8498g 溶解于水, 转入 1L 容量瓶并用水稀释至刻度 (该溶液每毫升含 K₂O 1mg)。

17-4.2.3.4 测定 吸取钾标准溶液准确稀释制成 10、20、30、40、50、60ppm K₂O 的系列含钾标准溶液 (每个标准分别加入样品空白液 2—5ml)。

取 17-4.2.1.4 溶液 2—5ml (使 K₂O 在 2mg 左右) 于 50ml 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 在火焰光度计测定。纪录检流计的读数。同时测定系列标准溶液, 绘制工作曲线。

17-4.2.3.5 结果计算

$$K_2O\% = \frac{\text{ppm}K_2O \times \text{分取倍数}}{W \times 10^3} \times 100$$

式中: ppmK₂O——从工作曲线查得待测液中 K₂O ppm 数,

W——样品重 (g),

10³——将 ppm 换算成克重。

主要参考文献

- 〔1〕中华人民共和国国家标准, GB535—83, 技术标准出版社, 1983。
- 〔2〕中华人民共和国国家标准, GB—4097.1—83, 技术标准出版社, 1983。
- 〔3〕中华人民共和国国家标准, GB—3599—83, 技术标准出版社, 1983。
- 〔4〕中华人民共和国国家标准, GB—2945—82, 技术标准出版社, 1983。
- 〔5〕中华人民共和国石油化学工业部部标准, HG1—294—81, 技术标准出版社, 1981。
- 〔6〕中华人民共和国化学工业部部标准, HG1—1384—81, 中国标准出版社, 1981。
- 〔7〕山添文雄等著 (日), 肥料分析方法详解, 韩辰极等译, 化学工业出版社, 1983。
- 〔8〕商枯群编, 化肥检验, 中国财经出版社, 1976。

第十八章 有机肥料的测定

18-1 概 述

有机肥料有粪肥、厩肥、堆肥、沤肥、绿肥以及其他许多杂肥。这些肥料主要是动物粪尿和植物残体等积制而成，成分比较复杂，含有植物所需的各种营养元素和丰富的有机质。测定有机肥料的含氮量，不仅可以计算肥料的用量，而且能说明有机肥料在积制过程中养分的变化。有机肥料在堆腐过程中，若不注意管理，可能引起有机肥料肥分的损失。

有机肥料的分析包括全量氮、磷、钾和速效性氮。速效性氮含量的高低是衡量有机肥料品质优劣的标志，同时也是有机肥料和无机氮肥配合施用的依据。

有机肥料中养分含量的差别很大，须视肥料种类，材料来源，积制和保藏方法等因素而定（表 18—1）。表 18—1 为几种常见有机肥料含量范围，可供分析时决定称样量的参

表 18—1 有机肥料的养分含量（%）

类 别	水 分	有 机 质	全氮(N)	全磷(P_2O_5)	全钾(K_2O)
(新鲜) 人粪	70	20	1.0	0.5	0.4
人尿	90	3	0.5	0.1	0.2
猪粪	82	15	0.6	0.4	0.4
猪尿	95	2.8	0.3	0.1	1.0
马粪	76	20	0.5	0.3	0.2
马尿	90	6	1.2	痕 迹	1.5
牛粪	—	14.5	0.3	0.3	0.2
牛尿	—	3.5	0.5	痕 迹	0.7
羊粪	—	31.4	0.6	0.5	0.2
羊尿	—	8.3	1.7	痕 迹	2.1
鸡鸭粪	—	25.5—26.2	1.1—1.6	1.4—1.5	0.6—0.9
一般厩肥	72	25	0.5	0.2	0.6
一般土粪	—	2—5	0.1—0.9	0.2—1.7	0.3—1.6
河、沟、湖泥	—	5	0.3	0.3	1.6
一般堆肥	60—75	15—25	0.4—0.5	0.2—0.3	0.4—2.7
高温堆肥	—	24—42	1.0—1.8	0.3—0.8	0.5—2.5
一般绿肥	>80	17—18	0.4—0.6	0.1—0.2	0.2—0.6
(风干) 垃圾	—	—	—	0.29	0.20
秸秆类	—	—	0.5—0.6	0.2—0.3	2—3
坑、硝、熏土	—	—	0.1—0.6	0.1—0.7	0.1—1.3
大豆饼	—	—	6.3—7.0	1.2—1.3	1.3—2.1
棉子饼	—	—	3.4	1.6	1.0
茶子饼	—	—	1.1	0.4	1.2

考。

有机肥料种类多,成分复杂,均匀性差,给采样带来很大困难。充分认识这些复杂因素,采用正确的采样方法才能取得一个有代表性的分析样品。有机肥料样品采集,根据肥料种类、性质、研究的要求(如各种绿肥的样品采集期和部位)进行采集。

采集的样品往往数量较大,随放置时间的长短其成分会有变化(如 $\text{NH}_4\text{—N}$, $\text{NO}_3\text{—N}$, 水分),必须及时制备。测定其成分含量时,除 $\text{NH}_4\text{—N}$ 、 $\text{NO}_3\text{—N}$ 或有特定要求需要采用新鲜样品外,一般均可采用风干样品。

有机肥料中全氮的测定,一般采用开氏法消煮,消煮液可用常量蒸馏或半微量蒸馏、滴定,也可以采用扩散法和比色法,以及用氨电极来测定其中全氮的含量。

有机肥料中全磷的测定,可采用干灰化法或湿灰化法。湿灰化法较快速,简单易行。灰化后,用磷钼酸喹啉容量法、磷钼酸铵容量法钼黄比色法来确定其中磷的含量。

有机肥料中全钾的测定,可用火焰光度法、原子吸收光谱法,也可以用四苯硼钠容量法或重量法来测定其钾的含量。

有机肥料中速效性氮的测定,一般采用0.05N的硫酸溶液或1N NaCl溶液将铵态氮和硝态氮提取出来,提取液中的硝态氮用还原剂,使其还原转化为氨态氮,然后进行蒸馏、滴定,以确定其中氮的含量。

18-2 有机肥料水分测定

有机肥料水分测定是计算有机肥料成分含量及有机肥料施用量的重要依据,因此,必须在采样后测定新鲜样品的含水量和供试样品的水分含量。根据肥料种类、含水量情况选择合适的烘干方法。

18-2.1 测定方法(105℃烘干重量法)

在称取分析样品的同时,称有机肥料样品5—10g盛于已知重量的称量瓶内。然后放在100—105℃的烘箱内。烘至恒重。若为湿样品需先在50—60℃下烘4—6小时,使大部分水分挥发后,再增温至100—105℃下,烘至恒重。

18-2.2 结果计算

$$\text{水分}\% = \frac{(W_1 - W_2) \times 100}{W_1}$$

式中: W_1 ——烘干前的样品重(g);

W_2 ——烘干后的样品重(g)。

18-3 有机肥料中氮的测定

18-3.1 概 述

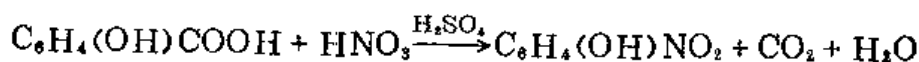
厩肥、堆肥、沤肥是农村应用最广泛的有机肥料，它们是氮素的重要给源，合理的堆制、沤制、贮藏和施用，能使其中氮的损失减少至最低限度。分析有机肥料中的全氮可以了解有机肥料在堆制、沤制、贮藏等过程中氮素的变化情况。有机肥料含硝态氮较多，测定全氮时必须包括硝态氮，不然全氮结果可能偏低（沤肥不含硝态氮，其全氮测定与土壤样品相同）。

在全氮测定中包括硝态氮时，一般先用水杨酸固定硝态氮，再用还原剂将被固定的硝基还原成氨基或在酸性介质中用铬粒还原 $\text{NO}_3\text{-N}$ ，然后按开氏法继续消煮。

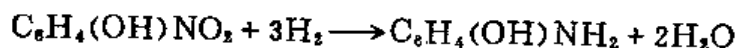
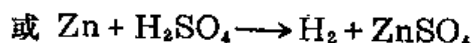
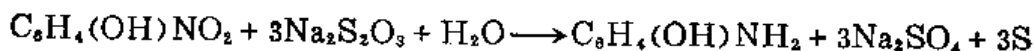
18-3.2 有机肥料全氮的测定

18-3.2.1 H_2SO_4 -水杨酸-混合盐消煮法

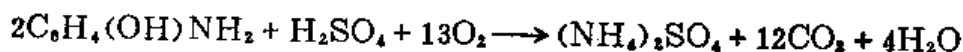
18-3.2.1.1 原理 样品中 $\text{NO}_3\text{-N}$ 在 H_2SO_4 存在下与水杨酸反应生成硝基酚：



加硫代硫酸钠或锌粉还原剂，使硝基酚还原为氨基酚：



经还原处理后，再加入混合盐消化，把有机氮转化成无机 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，加碱蒸馏定氮。



18-3.2.1.2 主要仪器 同17-2.3.1.2。

18-3.2.1.3 试剂

1. 含水杨酸的浓 H_2SO_4 ：30g水杨酸（不含氮）溶于1L浓 H_2SO_4 中，或40g苯酚溶于1L浓 H_2SO_4 。

2. 硫代硫酸钠：磨细的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 锌粉：极细的粉末状，AR。

4. $0.1 \times \times \times \text{N}$ H_2SO_4 标准溶液及其余试剂同4-2.1.3中的1、2、3、4、5。

18-3.2.1.4 操作步骤 称取风干样品（1mm） $0.5 \times \times \times$ — $1.1 \times \times \times \text{g}$ ，放入100ml开氏瓶或消煮管中，加入含有水杨酸的硫酸10ml，放置半小时后（注1），加入 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1.5g及水10ml，微热5分钟（注2），冷却。加入3.5g混合盐，充分混合内容物，低温加热，至泡沫停止后，瓶口加一个小漏斗，升高温度消化至颜色变白。再继续煮30分钟，冷却后。

将消化液移 100ml 容量瓶中 (事先已加水 20ml), 用少量水冲洗开氏瓶或消煮管 3 次, 冲洗液都倒入 100ml 容量瓶中, 最后定容。

吸取消化液 25ml 进行蒸馏、滴定。其操作步骤同 17-2.3.1.4 中的 (2) 同时做空白试验。

18-3.2.1.5 结果计算 同 17-2.3.1.5。

18-3.2.1.6 注释

(注1) 让 HNO_3 与水杨酸或苯酚充分反应, 在此过程防止发热或加热, 不然 HNO_3 分解损失。

(注2) 这时泡沫很多, 小心加热防止样品冲至瓶颈。

18-3.2.2 H_2SO_4 -铬粒混合盐消煮法

18-3.2.2.1 原理 铬粒在稀酸介质中, 先将样品中无机硝酸态氮 (NO_3-N) 还原为铵态氮 (NH_4-N), 经还原之后, 样品继续加入浓硫酸及混合盐消化有机氮为硫酸铵, 最后加碱蒸馏。

18-3.2.2.2 主要仪器 同 17-2.3.1.2。

18-3.2.2.3 试剂

1. 浓 H_2SO_4 , CP, 比重 1.84。

2. 2N HCl 。

3. 混合盐: 见 4-2.1.1.3。

4. 0.05N 标准 H_2SO_4 。

5. 2% H_3BO_3 。

6. 铬粒。

18-3.2.2.4 操作步骤 准确称取风干样品 (1mm) $1.1 \times \times \text{g}$ 置于 250ml 开氏瓶中, 加入铬粒 0.6g 及 2N HCl 20ml, 摇匀, 放在电炉上低温加热 5 分钟, 使铬粒全部溶解 (注1), 继续沸腾至大部分水分蒸发 (注2), 取下冷却至室温, 加入浓 H_2SO_4 10ml 及混合盐 3.5g, 摇匀, 瓶口放一小漏斗, 在电炉上消化至溶液变清, 沉淀物成白色 (注3), 再继续消煮 30 分钟。冷却后, 以下同 17-2.3.1.4 操作,

18-3.2.2.5 结果计算 同 17-2.3.1.5。

18-3.2.2.6 注释

(注1) 铬粒与 HCl 反应产生大量氢气, 在有机肥料样品易产生泡沫冲上瓶颈或不注意溢出瓶外造成损失。

(注2) 还原后留下大量水分, 把大部分水分除去后加快消煮过程。

(注3) 溶液由于有 Cr^{3+} 离子颜色影响, 不易判断是否变清、沉淀亦因 Cr^{3+} 的影响不完全是白色的, 注意掌握消煮的完全程度。

18-3.3 有机肥料中速效氮的测定 (1N NaCl 浸提— $\text{Zn}-\text{FeSO}_4$ 还原蒸馏法)

有机肥料中的速效氮主要是 NH_4-N 和 NO_3-N 。速效氮含量的多少是有机肥料腐熟程度和质量优劣的标志, 也可以鉴定肥料贮藏方法是否合适。

有机肥料的速效氮须用新鲜样品浸提。一般可用 0.05N H_2SO_4 或 0.05N HCl 作浸提剂,

它有沉淀可溶性有机物的能力,对于腐殖质含量高的有机肥料可以取得澄清无色的溶液,消除可溶性有机物对测定的干扰。但对于石灰性土壤的地区,在有机肥中有石灰质影响提取剂的提取能力。 $1N$ 中性 $NaCl$ 适用范围广泛,但对于含可溶有机质的腐熟有机肥料,往往不易取得清的溶液。

18-3.3.1 原理 $1N NaCl$ 溶液浸提使吸附,交换态的 NH_4-N 和 NO_3-N 溶解在溶液中,在强碱介质中,用 $Zn-FeSO_4$ 粉还原 NO_3-N 为 NH_4-N , 同时进行蒸馏定氮。

18-3.3.2 主要仪器 振荡机; 半微量定氮蒸馏装置, 见本书图 4-2。

18-3.3.3 试剂

1. 40% $NaOH$ 。

2. 0.02 NH_4SO_4 标准溶液。

3. $1N NaCl$ 浸提剂: 58.5g $NaCl$ (AR) 溶于 1L 水中。

4. $Zn-FeSO_4$ 还原剂: 10g 锌粉和 50g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 在瓷钵中研磨, 通过 60 目筛, 盛在棕色瓶密封备用。一星期内有效。

18-3.3.4 测定步骤 称取经压碎混合均匀的新鲜样品 10.0g 于 25ml 三角瓶中, 加 $1N NaCl$ 浸提剂 50.0ml, 在振荡机上振荡 15 分钟, 用干滤纸过滤。

吸取 25.0ml 滤液于半微量定氮蒸馏装置中, 加 $Zn-FeSO_4$ 还原粉剂 1.2g (注), 用少量水冲洗漏斗, 加入 40% $NaOH$ 5ml, 以下按 4-2.1.1.4 操作步骤进行蒸馏和滴定。

18-3.3.5 结果计算

$$\text{速效氮 (ppm)} = \frac{N(V - V_0) \times 14.0 \times \text{分取倍数}}{W} \times 10^3$$

式中: V ——样品测定时消耗标准酸体积 (ml);

V_0 ——空白试验消耗的标准酸体积 (ml);

N ——标准酸的当量浓度;

14.0——氮的毫克当量值 (mg);

W ——称样重量 (g);

分取倍数—— $50/25 = 2$;

10^3 ——将 mg/g 换算成 $\mu g/g$ (ppm)。

18-3.3.6 注释

(注) 不含 NO_3-N 的样品为草塘泥、沤肥、沼气池泥等, 可不必加还原剂。

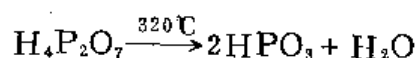
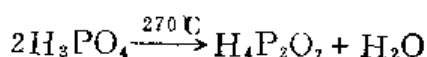
18-4 有机肥料中全磷钾的测定

有机肥料中磷钾含量随原料来源不同而有很大变化, 以动植物废料为主要原料的有机肥料测定其全量磷钾含量对评价有机肥质量及指导施肥是很有意义的。然而对于那些以淤泥为主要原料的土杂肥料, 分析其全量磷、钾意义是不大的。对这类土杂肥测定其磷钾的有

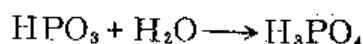
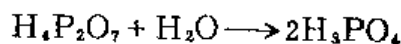
效含量,以评价肥料质量或指导肥料施用会更有意义。

测定有机肥料全量磷、钾,首先要把样品中有机态的磷及以矿物态存在的磷、钾经消化转化成相应的磷酸和可溶性钾盐才能进行测定。消化方法有干灰化法和湿灰化法。干灰化法是把样品经高温灰化之后,残渣用稀HCl溶解制成供磷、钾测定溶液。干灰化法必须控制温度不能超过 $\pm 50^{\circ}\text{C}$,否则可能引起磷、钾损失。湿灰化法常用 $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—HClO}_4$ 或 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$,而植物性肥料如各种绿肥或稿秆堆沤的可用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}_2$ 消煮亦可取得同样的效果。

利用强酸消化样品时,由于在高温、无水条件,磷酸易脱水形成焦磷酸或偏磷酸,



所以消化完毕冷却后,须加水煮沸,使消化过程中形成的焦磷酸、偏磷酸水化而成正磷酸,



溶液中磷的定量测定可采用磷钼酸喹啉容量法和钒钼黄比色法,而钾可采用四苯硼钠容量法或火焰光度法。

18-4.1 有机肥全磷测定 ($\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 消煮——钒钼黄比色法)

18-4.1.1 方法原理 见17-3.2.2.1。

18-4.1.2 主要仪器 72型或721型分光光度计。

18-4.1.3 试剂配制

1. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 混合液:浓 H_2SO_4 加浓 HNO_3 等体积混合。

其它试剂见17-3.2.2.3。

18-4.1.4 测定步骤 称取有机肥料样品(过1mm)1.×××g于100ml开氏瓶中,加入浓 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$ 混合酸13ml,先在低温加热至棕色烟消失(注1),然后再高温继续消煮直至出现白色烟后再消煮5—10分钟。如果消煮液仍未全部变白,稍冷后再加3—5ml浓 HNO_3 继续消煮直至残渣全部变清为止。冷却,小心沿着瓶壁加入50ml蒸馏水,加热,微沸1小时后(注2),冷却,将溶液转入100ml容量瓶中,用水定容至刻度。放置澄清或用干滤纸过滤于干的三角瓶中供磷、钾测定。

18-4.1.5 比色测定 吸取清滤液5—10ml(含P0.05—1.0mg)放入50ml容量瓶中,以下同17-3.2.2.4操作。

18-4.1.6 结果计算 同17-3.2.2.5。

18-4.1.7 注释

(注1) HNO_3 沸点较低, 为充分发挥 HNO_3 对有机物的氧化作用, 必须控制低温, 不然 HNO_3 在高温下很快分解。棕色烟 (NO_2) 消失, 说明 HNO_3 已分解完毕。

(注2) 把焦磷酸及偏磷酸转化为磷酸。

18-4.2 有机肥料全钾的测定 (H_2SO_4 — HNO_3 消煮——火焰光度法)

18-4.2.1 原理 同17-4.2.3.1。

18-4.2.2 主要仪器 火焰光度计。

18-4.2.3 试剂

1. $2N \text{NH}_4\text{OH}$: 1 份浓氨水与 6 份水混合。

2. 其它试剂见17-4.2.3.3。

18-4.2.4 测定步骤 吸取18-4.1.4待测液5—10ml于50ml容量瓶中, 加水20ml, 摇匀, 加入 $2N \text{NH}_4\text{OH}$ 5—10ml, 用水定容至刻度。以下见17-4.2.3.4测定。在制备标准系列时, 每个标准需加入空白液5—10ml及 $2N \text{NH}_4\text{OH}$ 5—10ml。

18-4.2.5 结果计算 同17-4.2.3.5。

主要参考文献

- [1] 山东省土壤肥料研究所编, 土壤肥料分析, 农业出版社, 1978。
- [2] 中国农业科学院江苏分院编, 土壤肥料分析法 (第二版), 上海科学技术出版社, 1960。
- [3] 林振骥等编, 土壤农化分析法, 农业出版社, 1961。

第十九章 土壤农化分析中几种仪器分析法

19-1 火焰光度法

火焰光度计是测定元素在火焰中被激发时发射出特征谱线的强度的仪器。火焰光度法便是使用火焰光度计来进行定量分析的方法，又称为火焰发射光谱法。火焰光度计是一个价格便宜，大大简化了的直接读数的发射光谱仪。它已广泛地应用于土壤、植物、矿物和水样中的钾、钠、钙等元素的测定。所以，火焰光度法应作为分析的重要工具之一来考虑。

19-1.1 原理

当样品溶液喷成雾状以气—液溶胶形式进入火焰后，溶剂蒸发掉而留下气—固溶胶，气—固溶胶中的固体颗粒在火焰中被熔化、蒸发为气体分子，继续加热即又分解为中性原子（基态），更进一步供给处于基态原子以足够能量，即可使基态原子的一个外层电子移至更高的能级（激发态），当这种电子回到低能级时，即有特定波长的光发射出来，成为该元素的特征之一。例如：钠原子线波长是 5890 埃，钾原子线波长是 7664.9、7698.9 埃，钙原子线波长是 4227 埃。用单色器或干涉型滤光片把元素所发射的特定波长的光从其余辐射中分离出来，直接照射到光电池或光电管上，把光能变为光电流，再由检流计量出电流的强度。用火焰光度法进行定量分析时，若激发的条件（可燃气体和压缩空气的供给速度，样品溶液的流速，溶胶中其它物质的含量等）保持一定，则光电流的强度与被测元素的浓度成正比。可用下式表示之，即 $I = ac^b$ ，由于用火焰作为激发光源时较为稳定，式中 a 是个常数，当浓度很低时，自吸收现象可忽略不计，此时 $b = 1$ ，于是谱线强度与试样中欲测元素的浓度成正比关系： $I = ac$

把测得的强度与一种标准或一系列标准的强度比较，即可直接确定待测元素的浓度。

19-1.2 仪器的简单构造和使用

火焰光度计国产型号较多，如上海分析仪器厂生产的 6400 型、浙江新安江分析仪器厂生产的 JF12-1B 型火焰光度计，燃料均为汽油，各种型号的火焰光度计的构造大同小异，主要包括三个部分：光源、单色器和光度计。光源包括气体供应、喷雾器、喷灯等部分，使被测的溶液分散在压缩空气中成为细雾，然后再与可燃气体如乙炔混合，在喷灯上燃烧。单色器的作用在于由含有各种波长的光源中挑选出能够代表被测定元素的某一波长的光线，让它通过，测量其强度，其余光线则被吸收。单色器有复杂的，也有很简单的。

复杂的单色器利用玻璃甚至石英的棱镜与狭缝来选择光线，正和普通光谱仪所用的一样。用这种单色器的火焰光度计除能测定 K、Na、Li、Ca 以外，还能测定其他元素，当然，价格也比较贵。简单的单色器，象国产火焰光度计所用的，就是一个放着几个干涉型滤光片的可转动的圆盘而已。圆盘上放着专为测定 K、Na 等用的滤光片。测定 Na 时令 Na 滤光片放在光路当中，它仅让 Na

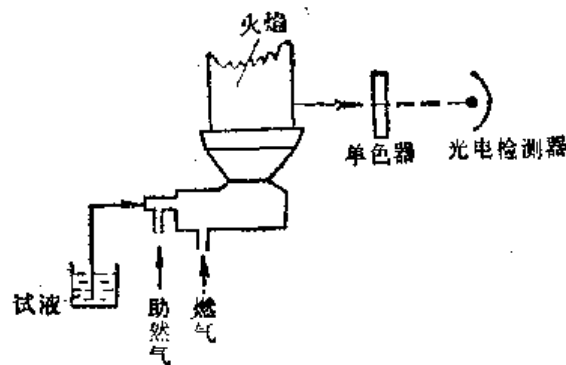


图 19-1 火焰光度计示意图

的黄线通过，其它波长的光线则被吸收。当然，国产这种火焰光度计只能作 K、Na 的测定。光度计部分包括光电池、电流计和调节电阻等，这和光电比色计的测量光度部分完全一样（图19-1）。

火焰光度计的使用方法及注意事项可详读各仪器的说明书。

在安装和使用过程中应特别注意的几点：

1. 如使用汽油时，则用二根聚乙烯管，按照气路接头连接的方法，一根由仪器气化气源接至汽油汽化缸空气进口，另一根将汽油汽化缸燃气出口与仪器燃气进口处相接，然后随即可点燃使用。这里特别要注意的是这两根聚乙烯管接至汽油汽化缸时，决不能互相接错，否则即将汽油压入燃烧室，点火后会使得仪器起火而烧毁。

2. 火焰的调节，例如，先确定助燃气（空气）为 0.4 大气压，然后调节燃气旋钮，使蓝色火焰稳定，无明显跳动和串火现象，这时内焰（蓝绿色小圆锥形）的高度 2—3mm，边缘清晰（图19-2）。调好后一般情况下不再转动燃气旋钮。在调节过程中如燃气太多，则内焰成黄白色火焰（图19-3）。燃气过多则火焰中将有黑烟产生，假如空气过多，火焰不稳，并有嘶嘶的叫声，有突然熄灭的趋势。气体压力不适合时，必须减少一种气体压力或增加另一种气体压力，或者将两者同时调节。在冬天气温低，汽油汽化差，常常火焰



图 19-2 正常火焰



图 19-3 不正常火焰

不能点燃,这必须采用保暖措施来解决,注意保暖决不能用明火,并注意防火措施。总之火焰是否稳定,决定于气体的混合比例,仪器不同,这种比例亦有差异。要使测量结果能有良好的再现性,必须使激发条件保持不变,即使气体压力能维持不变。

3.要保持激发条件的稳定,须进一步地考虑到在单位时间内进入火焰内液体的量,液体的进入速度,决定于吸管浸于溶液皿中的深度,在测定过程中如溶液深度改变,则结果必使电流计读数也发生改变。因此,可以用面积较大的试液皿来装分析溶液,因为容器的表面较大,则在测定过程中液面深度的改变较小。

4.在连续测试样品时,应在每5—10只样品间进行一次标准溶液的校正,每样品间亦可用水校零冲洗,排除样品间的互相干扰。

5.喷雾器毛细管易于阻塞,溶液中不应有沉淀,滤纸纤维等进入溶液。如果发现灵敏度显著下降或检流计指针不偏转,可能是雾化器吸样管有杂物障碍,可用通针疏通或拆开清洗。

19-1.3 误差、干扰及其消除

火焰光度计中误差和干扰,主要由于激发条件的改变和探测器的不稳定,以及由于待测液和标准液两者组成间的差异而引起的。现把通常所产生的误差和干扰以及消除干扰和减少误差的方法分别叙述如下,以供参考。

19-1.3.1 激发条件改变引起的误差 激发情况的稳定性决定于很多因素,前面一再提到气体压力及喷雾情况的改变将严重地影响火焰的稳定,乙炔压力有变化时,会使读数变化很大,所以每次测定空气和乙炔压力应保持不变,喷雾器中没有保持得非常洁净,将会引入不小的误差,一颗很小的不容易注意到的灰尘或滤纸纤维停留在喷雾器的喷口尖端,就会造成不良的结果。在一系列的测定后必须用蒸馏水或用适宜的无机酸或有机溶剂清洁喷雾器。空气压缩泵的油类进入喷雾器或乙炔不纯,都会使火焰带有颜色和产生不稳定现象,致使产生误差。

19-1.3.2 光谱干扰 被激发火焰气体和引入火焰中的元素所发射出的谱线、谱带、连续光谱或散射辐射,其额外增加出的辐射都可能造成干扰,减少这种干扰的方法有:①选择远离干扰辐射的波长;②改变火焰温度以便干扰辐射的强度相对降低;③从试样溶液中除去干扰物质。

19-1.3.3 阴离子干扰 某种阴离子对许多阳离子发射线的强度有很强的抑制作用。例如,草酸盐、硫酸盐、磷酸盐和钼酸盐可以减低碱土金属的发射强度50%或更多。这明显地表明,阴离子抑制发射是由于与阳离子产生化合物,在火焰温度下这种化合物较难气化,分解成原子态较慢,因而产生阴离子干扰,这可应用沉淀剂或用释放剂除去阴离子的干扰。释放剂的作用不是与干扰的阴离子具有很强的结合力,就是与阳离子形成稳定的络合物有利于阳离子的激发。例如,在钙的测定中磷酸盐的干扰,可用外加锶或镧离子来排除,这种释放剂与磷酸盐具有很强结合力,从而有利于钙的激发,EDTA将也作为一个

释放剂形成稳定和容易挥发的钙的络合物。

试验指出^[1]：氢氧离子对钾、钠测定无影响。硝酸离子在 20000ppm 以下，对钠的测定完全无影响，对钾的测定稍有影响。磷酸离子在 1000ppm (P_2O_5 计) 以下，对钠的测定无影响，但对钾的测定有较大影响。氯离子、硫酸根离子、碳酸离子、草酸离子等在 5000ppm 以下对钾钠的测定稍有影响，这些经试剂引入溶液中的阴离子的干扰作用，可以在标准溶液中加入相同的试剂的办法来消除。

19-1.3.4 阳离子干扰 从图 19-4 碱金属和碱土金属火焰发射光谱图中提示 Li、Na、K 发射线间距很大，因此，分析一种元素对三种元素中任何两种元素的干扰，可用简单的滤光片系统排除干扰。反之，Na、Li 两线的附近 Ca、Sr 发射带，这些带对钠、锂的分析将产生严重的误差。试验也同样证明^[1,2]，钙在 2000ppm 以下对钾的测定影响不大，但对钠的测定影响却很严重。通常在待测液中含钙超过 20ppm 时就有干扰，而随着钙量的增加，正干扰随之加大。一般加硫酸铝或氧化铝来抑制钙的激发，而消除钙对钠的干扰。或者采用氢氧化铵和碳酸铵来沉淀钙（沉淀时 pH 要达 10 以上），同样可以达到消除干扰的目的。多余的氨和碳酸铵不影响测定（标准液中也同样加入）。铵离子、氢离子对钾、钠的测定无影响。

19-1.3.5 电离干扰

当火焰中，如果原子外壳层上的电子（价电子）获得了足够的能量，从基态逃逸而脱离了该原子核的作用范围，成为自由电子这时原子变为正离子，这种现象称为电离。为使原子发生电离所需的能量称为电离势能或电离能，相应的电位，叫做电离势。不同的原子其电

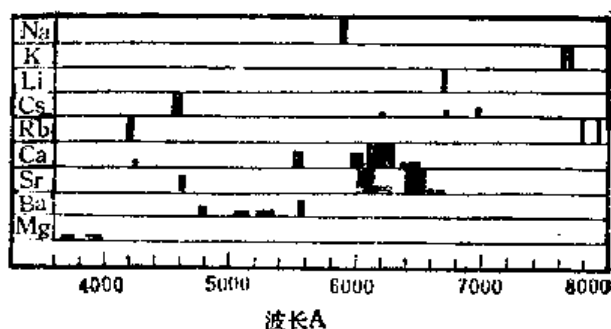


图 19-4 碱金属和碱土金属元素的火焰光谱图

离能的大小是不同的，易激发的碱金属元素等也易电离，如锂的一次电离能为 5.39 电子伏特 (eV)，钠为 5.14eV，钾为 4.34eV。对于电离电位在 6eV 左右或低于 6eV 的元素，在火焰中有较大程度的电离，碱金属和多数碱土金属元素甚至在空气—乙炔火焰的温度下也发生电离，在象氧化亚氮这样的高温火焰中这类干扰最为严重。电离的结果使原子数减少并降低原子吸收和发射的信号。例如钾的标准曲线常常在低浓度是非线性的，这曲线的弯曲是因为钾在低浓度时电离度明显增加（强度降低）。为了克服电离干扰，可以在标准溶液和试样中同时加入过量容易电离的金属元素（电离抑制剂）来克服。

例如，在乙炔—空气火焰中，钾有较强的电离作用，在测定过程中，使标准工作曲线下凹，而当有大量易电离的元素如钠、锂共存时，浓厚的电子云抑制了钾的电离作用，增强了钾 766/769nm，共振线的强度，而使标准工作曲线变为直线（图 19-5）。

19-1.3.6 自吸收干扰 在发射法测定易电离元素时，往往遇到纯盐溶液的标准曲线呈“S 形”，因为低浓度时电离作用明显，曲线呈凹形，而高浓度则产生自吸作用，即火焰中

心发射的被测元素的共振线, 遭到火焰外焰“冷区”中该元素的基态原子所吸收, 使发射强度减弱。这种自吸收现象又是一种干扰。把试样稀释即可减少这种干扰。由于镁元素的自吸现象严重, 因此用火焰光度计测定镁就不太理想。

19-1.4 定量分析方法

19-1.4.1 标准曲线法 制备被测元素一系列不同的已知浓度的标准溶液, 总之, 使标准液的成分接近于待测液。将纯水吸入火焰, 首先将仪器调至零。其次, 用最浓的标准溶液调节检流计读数至最大,

直至不变。然后测定其余的标准溶液和待测液的发射强度, 其各测定读数要减去空白液读数来校正本底的影响。在方格纸上以某元素的浓度为横坐标, 以发射强度(即检流计读数)为纵坐标, 绘制标准曲线。待测液的读数, 可从标准曲线上查得相应的浓度。

19-1.4.2 内标法 在测定过程中, 空气压力, 燃料气体(乙炔)压力及液体进入喷雾器的流速的改变, 溶液中酸或盐存在引起的干扰等均将引入误差, 为了消除或减少这些误差, 可采用发射光谱所使用的“内标法”, 是测定内标准与待测元素的发射强度的比, 这样, 影响被测元素的因子同时也影响内标准, 所以它们的发射强度的比是不变的。作为内标准的物质必须是可以由火焰激发的元素, 同时在待测液中应不含有内标准元素, 否则就不免要产生误差, 分析结果低于应有的数值。

例如在国产630-A型火焰光度计上, 用“内标法”测定Na时, 在几个标准Na溶液中各加入等量的Li盐, 对每一标准溶液, 用Na滤光片和Li滤光片各读数一次, 求两次电流计读数之比 $\frac{i_{Na}}{i_{Li}}$, 用这些比率与对应浓度绘成工作曲线(图

19-6)。测定待测液时加入等量的Li盐, 同样测定电流计读数之比, 由工作曲线上找出待测溶液的浓度。通常测定钾、钠时, 加入锂盐, 使其相对浓度达200ppm左右即可。

19-1.4.3 标准加入法 (参看19-2.4.3) ——略

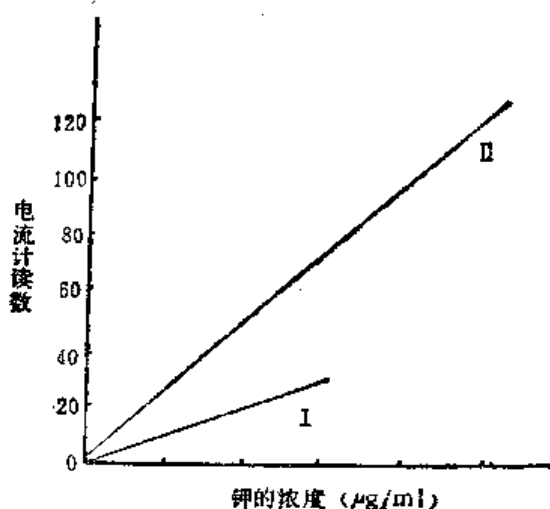


图 19-5 钾的标准曲线

I. 纯KCl II. Na^+ 4 mg/ml共存时

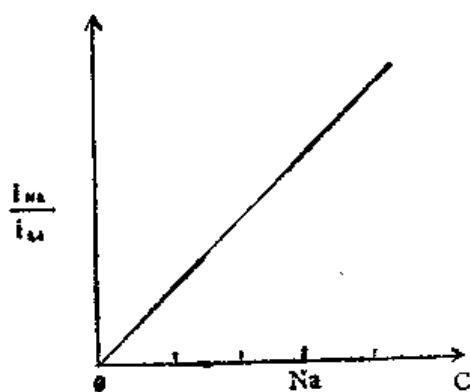


图 19-6 钠的标准曲线(内标法)

19-2 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法是应用原子吸收光谱来进行分析的一种方法，又名原子吸收光谱法。它是基于从光源辐射出具有待测元素特征谱线的光，通过试样所产生的原子蒸气时，被蒸气中待测元素的基态原子所吸收，由辐射特征谱线光被减弱的程度，来测定试样中该元素含量的方法。

虽然，原子吸收光谱很早就是客观存在的自然现象，但在分析化学中一直未予重视和应用。二十世纪五十年代，人们在生产实践和科学研究的基础上，解决了重要的锐线光源，从而提供了测量吸收信号的可能性，有力推动了原子吸收光谱技术的飞速发展。自1955年沃尔什（A. Walsh）把原子吸收光谱作为分析化学的一种手段被提出以后，只有二十多年的历史，它已广泛地应用于地质、冶金、石油、化工、土壤、肥料、医药卫生、环境保护等各个方面，并且已成为分析化学领域内一种重要手段。

19-2.1 原子吸收分光光度法基本原理

19-2.1.1 共振线和吸收线 任何元素的原子，都是带正电荷的核和绕核不断运动的带负电荷的电子所组成。每个电子处在一定的能级上，具有一定的能量。在一般情况下，核外电子尽可能处于能量较低的能级上，即核外电子的排布使原子具有最低能量，此时原子处于基态。当原子被外界能量（热能、电能或光能等）所激发时最外层电子吸收一定的能量，跃迁到较高的能级上，而使原子处于激发态。但这种具有较高能级的电子是不稳定的，在极短时间内（ 10^{-8} 秒），以某一波长的光量子辐射出原吸收的能量，同时又跃回到原来的能级上。如图19—7所示，电子由基态能级 0 跃迁到激发态能级 j ，要从外界吸收一定的能量。由激发态能级跃回基态能级，要辐射出相等的能量。吸收或辐射的能量等于两个能级的能量差 ΔE ，而此能量又与吸收（或辐射）光的频率成正比。

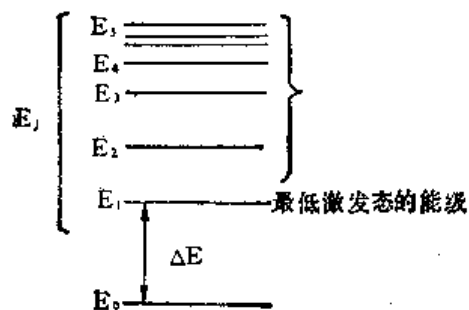


图 19—7 原子能量的吸收和发射

即

$$\Delta E = E_j - E_0 = h\nu \quad (19-1)$$

式中， E_j ——激发态能级的能量；

E_0 ——基态能级的能量；

h ——普朗克常数（ 6.62×10^{-27} 尔格·秒）；

ν ——吸收（或辐射）光的频率。

已知频率与波长成反比，即

$$\nu = \frac{C}{\lambda} \quad (19-2)$$

式中: C ——光速 ($3 \times 10^{10} \text{ cm/s}$);

λ ——吸收(或辐射)光的波长。

将(19-2)代入(19-1), 即得:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \frac{hc}{\lambda} \quad (19-3)$$

式(19-3)说明电子跃迁时吸收(或辐射)的能量越大, 则吸收(或辐射)光的频率越高, 而波长也越短。原子受外界能量激发, 其外层电子可能跃迁到不同能级, 因此有不同激发态。电子从基态跃迁到能量最低的激发态(称为第一激发态)时要吸收一定频率的光。它再跃回到基态时, 则辐射出一定频率的谱线称为共振发射线(简称共振线)。使电子从基态跃迁至第一激发态所产生的吸收谱线称为共振吸收线^①(也称共振线)。

各种元素的原子结构和外层电子排布不同。不同元素的原子从基态激发成第一激发态(或由第一激发态跃回基态)时, 吸收(或辐射)的能量不同, 因为各种元素的共振线不同而各有其特征性, 故称这种共振线为元素的特征谱线。这种从基态到第一激发态的跃迁又最容易发生, 因此, 对大多数元素来说, 共振线该元素所有谱线中最灵敏的谱线。

在原子光谱中, 激发态原子和基态原子都是受温度、电场、原子浓度等因素的影响, 它们的发射谱线和吸收谱线均有一定的宽度。确定谱线宽度的因素有自然宽度(在 10^{-4} 埃数量级)、多普勒变宽(由原子无规则的热运动而产生的变宽)、压力变宽(这是由于邻近原子的存在引起的)、斯塔克变宽(是由于外界电场或带电质点引起的)。谱线的自然宽度与其他因素相比, 可以忽略。假如原子蒸气是低压炉中产生的, 则多普勒变宽是主要因素。所以在原子吸收谱线中吸收线宽度主要是由温度所决定。当火焰温度在 $2000-3000^\circ\text{K}$ 时, 吸收线宽度为 10^{-2} Å数量级。要正确测定这样狭窄的吸收线, 从分析角度出发, 最好是测量谱线中心(频率为 ν_0)的最大吸收即峰值吸收(图19-8)。温度在 3000°K 以下, 火焰又稳定

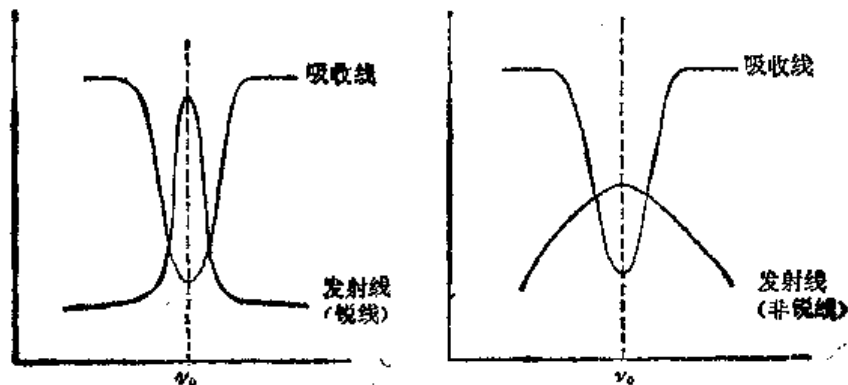


图 19-8 原子蒸气对共振光源的吸收

^① 共振吸收线有时是在更加广泛的含义下使用的, 即凡是由基态引起的跃迁吸收线, 不管它的跃迁的能级位置如何, 都称为共振吸收线。

的条件下, 峰值吸收与火焰中待测元素的基态自由原子浓度存在着线性比例关系, 于是, 可应用能发射出的谱线半宽度(约为 $0.005-0.02 \text{ \AA}$) 比吸收线半宽度(约为 $0.02-0.1 \text{ \AA}$) 获得多的锐线光源来测出峰值吸收。

19-2.1.2 火焰中基态原子的浓度及定量分析公式 在火焰原子吸收分光光度法中, 就是利用在火焰中处于基态被测原子蒸气对其共振发射线(从空心阴极灯发射来锐线光源)的吸收进行分析的。那么, 基态原子在火焰中是否稳定地占绝对多数呢? 这是一个很重要的问题, 是原子吸收分光光度分析的关键问题。

目前一般应用最广的是火焰原子化方法, 常用温度低于 3000°K , 此时大多数化合物均能分解成原子状态, 其中可能有部分原子被激发, 即在火焰中, 既有基态原子, 也有激发态原子, 两种状态的原子数值有一定比值, 服从于玻耳茨曼方程式:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-\frac{E_j}{KT}}$$

式中: N_j 和 P_j ——分别为激发态原子数目和统计权重;

N_0 和 P_0 ——分别为基态原子数目和统计权重;

E_j ——为激发态 j 的能量值;

K ——玻耳茨曼常数;

T ——绝对温度。

在原子光谱学中, P_j/P_0 及 E_j 都是已知值, 所以只要确定火焰温度 T 以后, 就可求出 N_j/N_0 值。

表 19-1 不同温度下的 N_j/N_0 值

共振线 ($\text{\AA}$)	激发能 (eV)	P_j/P_0	N_j/N_0			
			2000°K	3000°K	4000°K	5000°K
8521 (Cs)	1.45	2	4.44×10^{-4}	7.24×10^{-3}	2.98×10^{-2}	6.82×10^{-2}
5890 (Na)	2.10	2	9.86×10^{-4}	5.88×10^{-4}	4.44×10^{-3}	5.51×10^{-2}
4227 (Ca)	2.92	3	1.21×10^{-7}	3.69×10^{-5}	6.03×10^{-4}	3.33×10^{-3}
2139 (Zn)	5.80	3	7.29×10^{-15}	5.58×10^{-10}	1.48×10^{-7}	4.32×10^{-6}

摘自《原子吸收分光光度法》, 冶金部原子吸收光谱翻译组译, 科学出版社, 1972。

从表19-1可以看出, 最低激发态的原子数与基态原子数的比值是比较小的。由于常用的火焰温度大多数都低于 3000°K , 这时就最易激发的铯(Cs) 8521 $\text{\AA}$ 而言, 其 $\frac{N_j}{N_0}$ 值只有 10^{-3} 左右。因此在火焰中各种元素的激发态原子数比起基态原子数, 其数量是小到可以忽略不计。火焰中被解离的原子总数中基本上是以基态存在, 火焰温度稍发生改变, N_j 就发生较大的变化, 但对 N_0 的影响都很小, 因此原子吸收分光光度分析可获得较好的稳定性。

从实践上, 理论上都证明, 锐线光源辐射的共振线强度被吸收的程度与火焰中基态原

子数目的关系,在一定条件下符合朗伯-比耳定律。当入射光强度为 I_0 ,频率为 ν 的一束单色光通过火焰长度为 L 的原子蒸气时(图19—9),透射光强度为 I_ν ,在频率 ν 下的吸收系数为 k_ν ,则入射光被火焰中基态原子吸收的程度与浓度 C 成正比, $I_\nu = I_0 \cdot e^{-k_\nu CL}$,这就是成为原子吸收分光光度分析的定量基础,以实用的测量形式表示,常引入吸收值 A 。

$$A = \log \frac{I_0}{I_\nu} = kCL, \text{ 在一定的实验条件下 } k \text{ 为常}$$

数,当火焰长度 L 一定时(即吸收光程固定时),其吸收值 A 与浓度 C 有简单的线性关系。实际测定时,只需测量被测试液的吸收值与相应的标准溶液的吸收值,便可计算出被测试液中某元素的浓度。

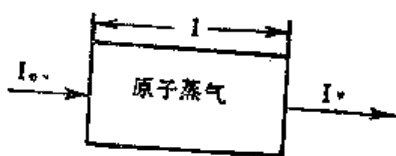


图 19—9 原子吸收示意图

19-2.2 原子吸收分光光度计

19-2.2.1 原子吸收分光光度计主要有单光束型和双光束型

1. 单光束型原子吸收分光光度计,这是目前国内外数量最多的一种原子吸收分光光度计(图19—10)。

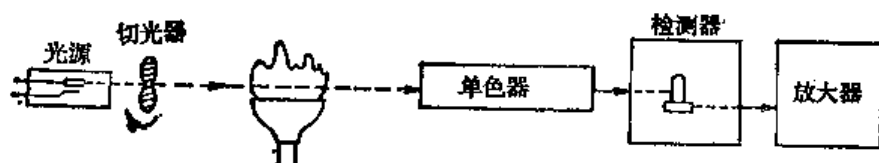


图 19—10 单光束型原子吸收分光光度计示意图

由光源发出的待测元素的光谱线经过原子化系统的火焰,其中的共振线即被火焰中的待测元素的原子蒸气吸收一部分,透射光进入单色器,经单色器分离出来的共振线经检测、放大,就可以从读数器(或记录器),读出吸收值。这种仪器具有结构简单、造价低、噪音低和检出极限高等优点,适用于火焰原子吸收分光光度分析。国内北京第二光学仪器厂生产的WFD-Y₂型和沈阳分析仪器厂生产的WYX-401型、南京分析仪器厂生产的YXG-71型均属于这种类型,北京第二光学仪器厂还生产用氘灯作背景校正的WFD-Y₂型,除可用于火焰法外,还适用于高温石墨炉法。

2. 双光束型原子吸收分光光度计(图19—11)。

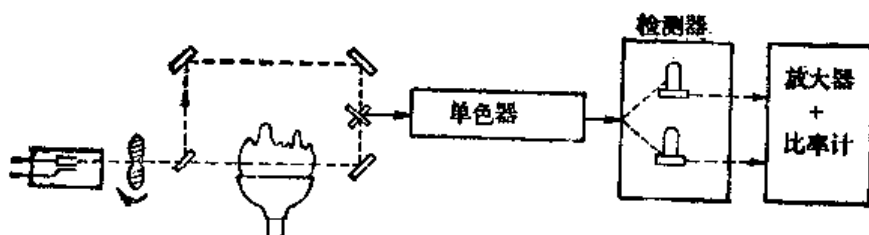


图 19—11 双光束原子吸收分光光度计示意图

从光源发出的光分为两束，一束通过火焰，与不通过火焰作参比光束的另一束光会合到单色器中，经检测、放大、最后读出吸光值，这种仪器由于是用不通过火焰的光束来控制灯光强度的变化，因此可以消除因光强度变化而产生的干扰，从而在一定程度上改善了信号噪声比，提高了检出极限，所以精度和测定准确性较单光束型高。此外，这种仪器尚可消除光源灯的漂移影响，因而使用这种仪器时无需预热。缺点是仪器复杂，价格较昂贵。我国上海分析仪器厂生产的310型就属于这种类型，北京分析仪器厂出产的YXE-1201型双光束原子吸收分光光度计加有氘灯作背景校正。

19-2.2.2 原子吸收分光光度计主要分四个部分

1. 光源：能发射待测元素的共振线，目前最常用的锐线光源是空心阴极灯，由于空心阴极灯放电时的温度和自由原子浓度都比较低等特点，因此能发射出很狭的原子谱线。根据前面的介绍，为了测出待测元素的峰值吸收，必须使用锐线光源。在原子吸收分光光度分析中，为了获得较高的灵敏度和准确度，所需要的光源必须满足以下三个要求。

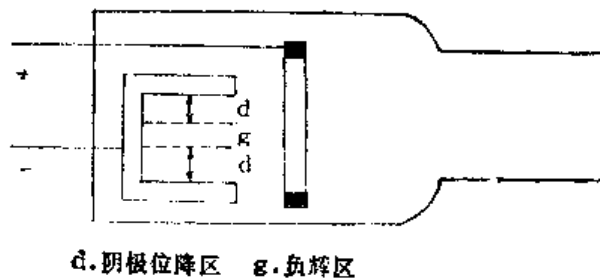
(1) 能发射出与被测元素相同的原子辐射线。

(2) 能发射锐线光，即发射线的半宽度比火焰中吸收线的半宽度窄得多，否则测出的不是峰值吸收。

(3) 能发射出稳定的和强度足够的辐射线。

空心阴极灯是包括一个阳极（常用钛或钨金属棒）和一个空心圆筒形的阴极（阴极内壁可用待测元素或含待测元素的合金制作），两极密封于充有低压惰性气体的带有石英窗（或玻璃窗）的玻璃壳中（图19—12）。

在两电极间施加电压后，电子即从空心阴极位降区、负辉区流向阳极，并使充入气体的原子电离。充入气体的离子碰撞空心阴极内壁，引起阴极物质的溅射。溅射出来的原子再与电子、充入气体的原子、离子等碰撞而被激发，于是在阴极内辉光中，便出现阴极物质的特征光谱线（共振线）。



d. 阴极位降区 g. 负辉区

图19—12 空心阴极灯的原理图

空心阴极灯的供电方式，一般采用稳流直流供电（带有机电切光器调制），稳压半波整流供电，稳压稳流脉冲供电等几种，而以后者较好，稳压稳流脉冲供电在短的时间间隔内，使大电流通过空心阴极灯，而产生脉冲的高强度共振线。这种供电方法除了比直流供电切光器调制法能更好消除发射背景的影响外，相对而言其共振线发射光强度也可提高几百倍，而共振线宽度或自蚀无明显增加。又由于这种供电方法具有稳流稳压，因而提高了稳定性，降低了噪音，并延长了使用寿命。

显而易见，空心阴极灯的光强度与灯的工作电流有关。增加灯的工作电流可以增大灯

的发射强度，但灯的工作电流过大，会使阴极溅射增强产生自吸收现象，会使填充气体“消耗”加快而缩短灯的寿命，使阴极温度过高造成阴极物质熔化，会使放电不正常因而灯的光强度也不稳定。总之，灯的工作电流过大是不好的，但是若灯的工作电流过低也不好，因为放电不稳定，而且造成的光强度过低也不利于测量。由于每种灯都选定了最大工作电流值，在使用时不应该超过这个数值。

空心阴极灯分为单元素灯和多元素灯，固定式和可拆卸的空心阴极灯，高强度空心阴极灯等数种，目前使用较普遍的是固定空心阴极单元素灯。

2. 原子化系统：原子化系统的作用是将试样中的待测元素移变成原子蒸气。使试样原子化的方法有火焰原子化法和无火焰原子化法两种。前者具有简单、快速、对大多数元素有较高的灵敏度和检测极限等优点，因而至今使用仍最广泛。但近年来，无火焰原子化技术有了很大改进，它比火焰原子化技术具有较高的原子化效率、灵敏度和检测极限，因而发展很快。

(1) 火焰原子化装置：目前应用最广的是火焰原子化系统，由喷雾器、雾室、燃烧器（燃烧灯）三个部件组成。即试样经化学处理制成溶液后由喷雾器吸入雾室，然后以雾珠状态进入火焰，并在火焰高温下蒸发解离成基态原子。

化学火焰法是利用燃烧气体，将喷雾试样原子化的方法。它有两种类型：全消耗型和预混合型。全消耗燃烧器，系将溶液直接喷入火焰，亦称紊流燃烧器。预混合型燃烧器，系用喷雾器将试样溶液雾化，在雾化室内将较大的雾滴除去，以使试样溶液的雾滴均匀化，再喷入火焰，亦称层流燃烧器，一般仪器多采用此种方法（图19-13）。

喷雾器的构造也有几种，普遍采用的是同心圆式喷雾器，雾化速度2—20 ml/min，雾化效率在5—10%之间，理想的雾化器应当是效率高、消耗少、雾粒细。在雾化器喷嘴处5—10mm间安装撞击球（即缓冲球），或在喷嘴上安装节流器（俗称喇叭口），对提高雾化效率有显著作用。有的还在混合式设有叶轮扰流器。喷雾器都用不锈钢、聚四氟乙烯或玻璃制成。

燃烧器系统的种类很多，对应用于火焰原子化装置来说主要有：单缝燃烧器、三缝燃烧器（图19-14），气体屏蔽式燃烧器，加热膨胀管燃烧器，长吸收管燃烧器。目前较为普遍采用的是单缝、三缝燃烧器。根据所使用燃料和助

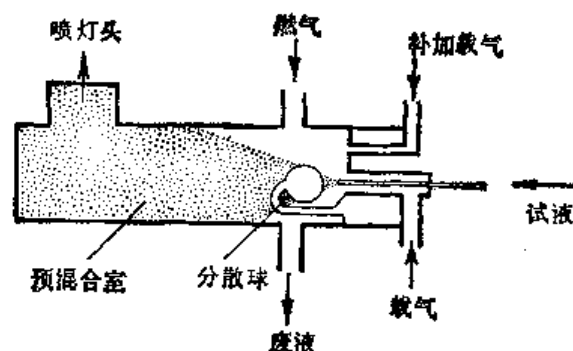


图19-13 预混合型燃烧器简图



图19-14 燃烧器

(1) 单缝燃烧器 (2) 三缝燃烧器

燃气的不同缝隙长度和宽度也有所不同,应用乙炔—空气火焰时,长为80—120mm,宽为0.4—0.7mm;应用煤气—空气火焰时,长为100—150mm,宽为1—1.2mm;应用石油气—空气火焰时,长为120—160mm,宽为2—2.5mm;应用乙炔—氧化亚氮火焰时,长为40—60mm,宽为0.4—0.5mm。以上四种应用较普遍,特别是乙炔—空气火焰。对于燃烧器的设计 requirements 是:稳定、灵敏、安静、可燃烧浓溶液,无“记忆”,无背景,线性好、适应性强、反应速度快、易清洗和耐腐蚀。其中制造材料多用不锈钢。

原子吸收光谱分析测定的是基态原子,所需要的火焰温度与测定激发态原子发射法有所不同。表19—2所示为主要火焰的温度。所选用的火焰要有足够的温度,以使待测元素离解成游离原子。但当超过所需要的温度时,从波耳茨曼公式可以看出,其结果是基态原子减少,激发态原子增加,电离度也增大。

表 19—2 火焰的温度

火 焰	燃烧速度 (cm/s)	最高温度 (°C)
空气—煤气	55	1840
空气—丙烷	82	1925
空气—氢	320	2050
空气—乙炔	160	2300
氧—氢	900	2700
氧(50%)—氮(50%)—乙炔	640	2815
氧—乙炔	1130	3060
氧化亚氮—乙炔	180	2955
氧—氦	140	4640
氧化氮—乙炔	90	3095

此表摘自原子吸收分光光度分析第56页〔日〕武内次夫,铃木正己著,科学出版社,1972。

对于大多数金属元素(如Cu、Ca、Fe、Pb、Mn、Ni、Mg……等)都使用空气—乙炔火焰。对一些易生成难溶氧化物的元素(如Al、Si、Zr、Ti、V……等)使用氧化亚氮—乙炔火焰。

(2)无火焰原子化装置 前述应用火焰进行原子化的方法,由于重现性好、易于操作,已成为原子吸收分析的标准方法。但它具有的主要缺点是仅有约10%的试液被原子化,而约90%的试液由废液管排出。这样低的原子化效率成为提高灵敏度的主要障碍。无火焰原子化装置可以提高原子化效率,使灵敏度增加10—200倍,因而近年来得到较多的应用。

无火焰原子化装置有多种:电热高温石墨管、石墨坩埚、石墨棒、钨舟、镍杯、高频感应加热炉、空心阴极溅射、等离子喷焰、激光等等。下面对电热高温石墨管原子化器作一简要介绍。

如图19—15所示,将试样(液体或固体)置于石墨管中。用大电流(300A)通过石墨管。此时石墨管被加热至高温(3000°C)而使试样原子化。测定时分干燥、灰化、原子化三个程序升温(图19—16)。

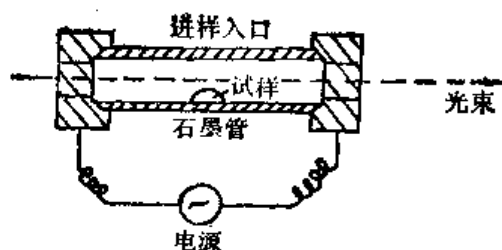


图 19-15 电热高温石墨管原子化器

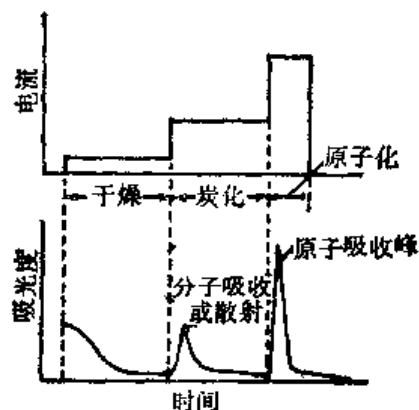


图 19-16 无火焰原子化器的程序升温过程

图19-17表示一种石墨管原子化器的构造。为了防止试样及石墨氧化，需要在不断通入惰性气体（氮或氩）的情况下进行加温。

无火焰原子化方法的最大优点是注入的试样几乎可以完全原子化。特别对于易形成耐熔氧化物的元素，由于没有大量氧存在，并由石墨提供了大量碳，所以能够得到较好的原子化效率。当试样含量很低，或只能提供很少量的试样时，使用无火焰原子化法是很合适的。它的缺点是：首先，共存化合物的干扰要比火焰法大。当共存分子产生的背景吸收较大时，需要调节灰化的温度及时间，使背景分子吸收不与原子吸收重叠（见图19-16），或使用背景校正方法来校正之。其次，由于取样量很少（液体试样为5—100 μ l，固体试样20—40 μ g），进样量及注入管内位置的变动都会引致偏差，因而重现性要比火焰法差。表19-3对无火焰法和火焰法进行了一些比较。

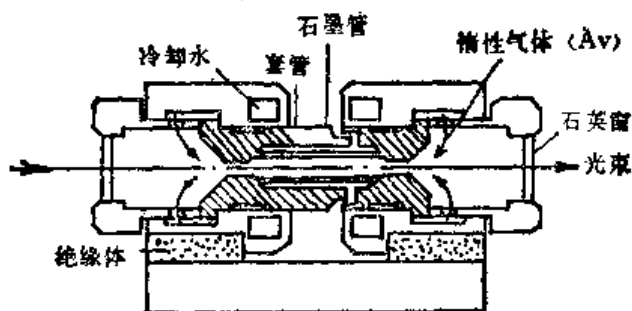


图 19-17 石墨管原子化器的构造

(3) 其它原子化方法：对于砷、硒、汞以及其它一些特殊元素，可以利用某些化学反应来使它们原子化：

① 氢化物原子化装置：试液中的砷用KI及 SnCl_2 还原至三价砷，再在酸性环境中以金属锌还原为极易挥发的砷化三氢（ AsH_3 ），然后将 AsH_3 气体引至氢-氢火焰中，或送入以空气-乙炔焰或电热加热的石英管中使之原子化。

氢化物原子化法适用于能生成易挥发氢化物的元素（如As、Se、Te、Sn等）的分析。测定灵敏度可达ppb级。

② 冷原子化装置：将试样中汞离子用 SnCl_2 还原为金属汞，然后用空气流将汞蒸气带入具有石英窗的气体吸收管中进行原子吸收测定。本法的灵敏度和准确度都较高，是测定痕量汞的好方法。

表 19-3 火焰原子化法和无火焰原子化法的比较

	火焰原子化法	无火焰原子化法
①原子化原理	火焰热	电热
②最高温度	2955℃ (对乙炔-氧化亚氮火焰)	约3000℃ (石墨管的温度, 管内气体温度要低些)
③原子化效率	约10%	90%以上
④试样体积	约1 ml	5—100 μ l
⑤讯号形状	平顶形 	峰形 
⑥灵敏度	低	高
检出极限	对 Cd 0.5 ppb 对 Al 20 ppb	对 Cd 0.002 ppb 对 Al 1.0 ppb
⑦最佳条件下的重现性	变异系数0.5—1.0%	变异系数1.5—5%
⑧基体效应	小	大

3. 分光系统: 分光系统在原子吸收分光光度计中采用单色器, 单色器的作用是将待测元素的共振线与邻近谱线分开。单色器的性能, 由色散率, 分辨率和集光本领决定。单色器的色散元件可用棱镜或衍射光栅, 由于棱镜的色散率较低, 而且色散率随波长而变化。因此, 现在的原子吸收分光光度计大多采用衍射光栅 (特别是复制光栅) 为单色器的色散元件。衍射光栅是在金属 (或镀有铝层) 平面或凹面镜上每毫米刻有600—2800条平行线, 每毫米的总线条越多, 色散率越大, 分辨率就越高。一般衍射光栅的色散率高于棱镜, 而且色散率不随波长变化。

单色器的分辨率和集光本领取决于狭缝宽度。因此使用单色器时, 要根据光的强度和分辨率来选择适宜的狭缝宽度。

最常用的单色器色散元件是棱镜或光栅等, 使用的波长范围, 一般在1900—9000 Å 之间, 除碱金属元素之外, 大部分元素的灵敏分析线在2000—5000 Å 范围之内。

4. 检测系统: 检测系统的作用是将来自锐线光源入射光经火焰介质吸收和单色器色散后的光信号变为电信号, 然后用电学系统放大后进行测量。原子吸收分光光度计通常使用光电倍增管作光电检测器。由于原子吸收光谱分析的波长范围在1937—8521 Å 之间, 所以光电倍增管的光谱灵敏区范围应满足这个条件。这对使用一个光电倍增管是有困难, 需用一只紫外区光电倍增管 (1850—8500 Å) 和一只红外区光电倍增管 (4000—12000 Å) 配合使用才能满足这一条件。对于光电倍增管的选择, 应根据灵敏度高、稳定、暗电流小, 光谱灵敏度范围广四个原则考虑。在选择分压时, 最好使通过分压器的电流不小于1mA, 在分压器的最后3—5级并联上一组电容器, 可以“动力学”地稳定级间电压。

光电倍增管的供电电压范围, 一般在-500至-2000V之间, 稳定性要求在0.5—0.01%范围内。最简单的高压电源由迭层电池串联而成。多数设备用电子管或半导体构成高压稳压电源。

光电倍增管输出的电流 (一般1—2mA) 需用适当的放大器放大。一般是使用一台带

宽有限的调谐放大器,即与调制光源输出信号一致的选频放大器或同步插波放大器,以改善信号——噪声比,并有效地除去火焰发射信号及其他干扰。对放大器的要求是:供电电压稳定;放大器的输出阻抗要高(应高于 $10^8\Omega$);放大器本身稳定。有的仪器有自动调零和自动调100%的交流放大器,这样在操作时更为方便。

常用的测定仪表有微安表、记录器或数字显示仪表等。因待测元素的浓度在适当的浓度范围内与透光度对数的倒数成正比,所以可以将输出作对数转换,这样也便于配用记录器和配备量程扩大装置。可用下列电学特性将输出作对数转换:①光电管电压的对数特性;②电容充电、放电的对数特性;③半导体二极管的对数特性。

随着仪器的不断改进和提高,其装置在各方面都有变化。近年来还发展了多道原子吸收分光光度计,能同时进行几个元素的分析。

19-2.3 干扰及其抑制

尽管与发射光谱法相比较原子吸收光谱法受到的元素间的干扰虽然较小,但在某些情况下是不容忽视的,因此应当了解可能产生测量误差的各种干扰的来源及其抑制方法。

19-2.3.1 光谱干扰 这种干扰主要来自仪器和光源,有的也与共存元素有关,常见的光谱干扰有四种情况。

1. 在测定波长附近有单色器不能分离的被测元素的邻近线。可以用较小的光谱通带(减小狭缝)来抑制这种干扰。

2. 灯内有单色器不能分离的非被测元素的发射。这种情况主要是由于空心阴极灯内杂质元素较多所造成的,使用纯度较高的单元素灯可避免这种干扰。

3. 灯的发射中连续背景发射。这种情况来自灯内的杂质气体或阴极灯上有氧化物。可以用净化灯内气体或较长时间空点的办法解决,情况严重时要将灯更换。

4. 被测元素的分析线与另一元素吸收线十分接近,以至另一元素也能吸收被测元素的辐射。如果试样中有这种元素时,会得到错误结果,可用另选测定波长或化学分离干扰元素的方法解决。

19-2.3.2 分子干扰 分子吸收是一种特殊的光谱干扰,对短波长区的共振线,当用高浓度盐溶液喷雾时产生吸收,通常将这种不含被测元素的溶液引起的吸收称为分子吸收,有时也把这种非特征吸收称为背景吸收。主要来自三方面。

1. 火焰气体的分子吸收,可用零点扣除的办法解决。为了尽量减少火焰气体的吸收,在远紫外区测定时,可应用空气(或氩气)——氢气火焰。

2. 试样中盐或酸在火焰中的分子吸收,这种情况一般在盐或酸的浓度较高时出现,可在标准溶液中加入相同基底后校正来解决,最好用氘灯背景校正器来校正。使用氘灯(或氢灯)的背景校正方法:使用被测元素的空心阴极灯,按常规操作步骤测得吸收值 A (被测元素的吸收+背景的吸收)。然后转动灯架,将氘灯(或氢灯)对入光路,并将单色器波长向长波长方向(或短波长方向移动 $20\text{\AA}$ 左右,注意保持原子化系统及标尺扩展倍数等

测定条件不变,再吸入被测溶液,测得吸收值B(背景吸收)。A-B即为扣除背景吸收后的真实吸收值。如果测得的吸收值很小,表示几乎没有背景吸收存在,则不必作背景校正。

3.来自火焰本身或火焰中被测元素的发射,这种干扰在交流放大系统中,只增加噪音,可适当增加灯电流以提高发射强度来改善信号——噪音比。

19-2.3.3 电离干扰(略—参看19-1.4.5)

19-2.3.4 化学干扰 被测元素同某种阴离子形成了一些稳定化合物。这些化合物不能在火焰部分分解或不能全部分解,这样就会减少参与吸收或发射的被测元素的原子数目。在火焰中容易生成难挥发氧化物的元素有铅、硅、硼、钛、钙和锶等。使用高温火焰可以减轻这种干扰。

在标准和待测液中均加入某种试剂,常常可以控制化学干扰这些试剂有:

- 1.加入释放剂:释放剂会与干扰的阴离子进行反应来阻止它与被测元素共同形成稳定化合物。
- 2.加入保护剂:由于这些试剂均加入能使待测元素不与干扰元素生成难挥发化合物。
- 3.加入络合剂:络合剂也起着释放剂或保护剂的作用。
- 4.加入缓冲剂:即于试样与标准液中均加入过量干扰元素来缓冲。
- 5.加入消电离剂、挥发剂等(以上这些试剂详见表19—4)。

表 19—4 一些消除干扰的试剂

试 剂	类 型	防 止 干 扰	分 析 元 素
1%的Cs溶液	消电离剂	碱金属	K, Na, Rb
1%的Na溶液	消电离剂	碱金属	Rb, Cs
1%的K溶液	消电离剂	碱金属	Rb
1%的Rb溶液	消电离剂	碱金属	Cs, Na
1%的Ba溶液	消电离剂	碱金属	Na, K
1%的Ca溶液	消电离剂	碱金属	Sr
1%的Al(NO ₃) ₃ 溶液	缓冲剂	凝相	Li, Na, K
镧盐	释放剂	P, Al, Si, S及其阴离子	Ca, Mg
铈盐	释放剂	Al, B, Se, Te, NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Ca, Mg, Ba
甘油+HClO ₄	挥发剂	Al, Fe, Th, 稀土Si, B, Cr, Ti, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Ca, Mg, Sr, Ba
NH ₄ Cl	保护剂	Al, Sr, Ca, Ba, PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Na, Cr, Mo
乙二醇	保护剂	PO ₄ ³⁻	Ca
甘露醇	保护剂	PO ₄ ³⁻	Ca
葡萄糖	保护剂	PO ₄ ³⁻	Ca, Sr
蔗糖	保护剂	PO ₄ ³⁻	Ca, Sr
EDTA	络合剂	Se, Te, Si, Al, NO ₃ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	Ca, Mg
8-羟基喹啉	络合剂	Al	Ca, Mg
HF+丁醇	挥发剂	凝相	Al

注:摘自土壤理化分析P68页

除了加入上述几种试剂控制化学干扰外,还可采用标准加入法,常常是控制化学干扰简便而有效的方法。如果用这些方法都不能控制化学干扰,可考虑采用沉淀法、离子交换

法、有机溶剂萃取法(表19—5)等预先分离的办法。其中以有机溶剂萃取用得较多常用有机溶剂有 MIBK, APDC, DDTc 等,它不仅把一种元素或一组元素同时从大量样品中分离出来,而且能提高分析的灵敏度和精度。在原子吸收分析方法中,最有用的化学手段是萃取法,即把分析元素从水溶液中转移到有机溶剂中。萃取法有时是利用某些无机盐在有机溶剂中有较大的溶解度,有时是使分析元素形成螯合物,以后再萃取到有机溶剂中。

表 19—5 几种有机溶剂萃取的条件

元素(原子价)	络合物	萃取条件	萃取溶剂
Al(Ⅲ)	AlcI ₃	pH3.6	MIBK
Au(Ⅲ)	AuBr ₃	3M HBr	MIBK
Bi(Ⅲ)	Bi(PDTC) ₃	pH2.8	MAK
Ca(Ⅱ)	CaOx ₂	pH>13	i-AmOH
Cd(Ⅱ)	Cd(PDTC) ₂	pH2.8	MAK
Co(Ⅱ)	Co(PDTC) ₂	pH6.5	i-AmOAc
Cr(Ⅲ)	Cr(Ac) ₃	pH6—7	MIBK
Cu(Ⅱ)	Cu(PDTC) ₂	酸性溶液	EtOAc
Fe(Ⅲ)	FeOx ₃	pH4.5	EtOAc
Hg(Ⅱ)	Hg(PDTC) ₂	pH2.8	MAK
Mg(Ⅱ)	MgOx ₂	pH>11	MIBK
Mn(Ⅱ)	Mn(DDTC) ₂	pH7.0	MIBK
Mo(VI)	Mo ₂ O ₇ (OH) ₂ Ox ₂	pH2.0	MAK
Ni(Ⅱ)	Ni(DDTC) ₂	pH9—9.5	MIBK
Pb(Ⅱ)	H ₂ PbI ₄	5% HCl	MIBK
Sb(Ⅲ)	Sb(PDTC) ₃	pH3.5	MIBK
V(V)	VCf ₃	酸性溶液	MIBK
Zn(Ⅱ)	Zn(PDTC) ₂	pH2.5—5	MIBK

注:摘自土壤理化分析p59。

在原子吸收分析中配合使用萃取法有如下优点:

1. 在有机溶剂中测定分析元素时,元素的分析灵敏度可提高300—500%。
2. 调节水相与有机相的容积比,可使元素在有机相中得到浓缩。
3. 进入燃烧器的溶液,其中固体盐类的浓度应是有一定限制范围的,采用了萃取,就可允许萃取前的溶液浓度加大很多倍,而不受妨碍。因为大量的盐类留在水相中,使得进入燃烧器的溶液(有机相)中,含盐总量仍是较少的。
4. 通过萃取,常可使干扰物质留在水相中。

文献〔3〕中介绍了萃取法和原子吸收法联合应用;并发现酯类和酮类是最合适的有机溶剂。在原子吸收分析方法中,最有用的螯合剂应当是那些对于 pH 值及另一些参数要求不太严格的,不是专用的螯合剂,以便能使一种简单的化学处理手续,适用于多种元素的分析。主要应当为原子吸收法提供一个不受干扰的全面方法,并且是快速而简便的。

表中19—5: PDTC—吡咯烷二硫代氨基甲酸或 APDC—吡咯烷硫代氨基甲酸铵; MIBK—甲基异丁基酮; MAK—甲基—n—戊酮; i-AmOH—异戊醇; EtOAc—乙酸乙

酯；i—AmOAc—异戊醇甲酯；Cf—安息香脒；Ox—8—羟基喹啉；Ac—丙酮；DDTC—二乙基二硫代氨基甲酸钠。

19-2.3.5 物理干扰 由于溶质或溶剂特性的变化使喷雾效率或者使测元素导入火焰中的速度发生改变而引起所谓基体效应的干扰。这会使单位时间内到达火焰中的试样量与标准溶液量不同而导致错误结果，为了防止这种干扰，一般可控制标准溶液与试样基体组成一致即可。也可以用标准加入法来克服这种干扰。

19-2.4 原子吸收分光光度计的使用

原子吸收分光光度计应安装在防震实验台或桌上，安装的场所要比较宽敞以便操作。使用空气压缩机时应将它放在远离仪器的地方，燃气钢瓶应放在安全的位置。燃烧的废气影响健康，应在火焰上方安装通风设备。仪器周围必须经常保持清洁，以防污染试样。

仪器工作时应充分预热后才能使用。长时间测定时应注意空心阴极灯、气压、喷雾状态等的变化。最好经常用标准溶液进行校正。

19-2.4.1 仪器主要参数的选择 原子吸收分光光度分析的灵敏度和准确度在很大程度上取决于该台仪器的工作条件，因此合理地选择仪器的参数是较为重要的。

1. 分析线的选择：每一种元素都有几条可使用的吸收线，其中均有一条最灵敏的吸收线，一般都选用最灵敏的吸收线作为分析线。但在实际应用时，有时最灵敏的吸收线不一定是理想的分析线。对于高含量元素分析，可选用不太灵敏的吸收线作为分析线，以避免试液过多稀释，减少测定误差，并有时还可以扩大吸收值—浓度曲线的线性范围。有些元素的几条吸收线的灵敏度相差不大，则应着重考虑减少干扰方面来确定使用波长（表19—6），为各元素常用的原子吸收光谱线波长表。

表 19—6 原子吸收分光光度分析用的主要谱线

元 素	波长(Å)	元 素	波长(Å)	元 素	波长(Å)	元 素	波长(Å)
Ag	3280.7	Co	2407.2	Mn	2794.8	Se	1960.9
Al	3092.2	Cr	3578.7	Mo	3132.6	Si	2516.1
Ar	8115.3	Cs	8521.1	Na	5889.9	Sn	2246.1
As	1937.6	Cu	3247.5	Ni	2320.0	Sr	4607.3
Au	2428.0	Fe	2483.3	Os	2909.1	Ta	2714.0
B	2497.7	Hg	2536.5	Pb	2170.0	Ti	3642.7
Ba	5535.5	K	7664.9	Pt	2659.4	U	3584.9
Bi	2230.6	La	5501.3	Rb	7800.2	V	3183.9
Ca	4226.7	Li	6707.8	Rn	3434.5	Zn	2138.6
Cd	2288.0	Mg	2852.1	Sb	2175.9	Zr	3601.2

2. 空心阴极灯电流的选择：空心阴极灯的发射特征性取决于工作电流，发射特性会影响吸收值，因此需要选择每只灯的合适灯电流。选择空心阴极灯的电流必须满足，能辐射出

稳定的、强度足够的、宽度很狭的元素特征谱线，空心阴极灯使用的灯电流，根据不同生产单位的出厂指标而定，一般在5—25mA之间，使用时空心阴极灯电流不宜过高。过高的灯电流会使谱线变宽而降低灵敏度，也会缩短灯的使用寿命。但是灯电流也不能太低，否则因光强度不足而影响测定的稳定性。

3. 空气—乙炔流量的选择：由于每台仪器的火焰原子化装置结构不同，它们使用的空气和乙炔流量及流量比也不同。一般空气和乙炔流量比3:1左右。通常调节空气和乙炔的流量使火焰呈蓝色状态下进行测定。只有个别几个元素如Cr、Mo等需要增加乙炔流量使火焰呈黄色状态下（即在强烈的还原性火焰中）进行测定，以提高分析的灵敏度。

4. 燃烧灯高度的选择：燃烧灯是产生自由原子蒸气的地方，必须将自由原子蒸气送入来自空心阴极灯辐射的光路中。对空气—乙炔火焰原子化装置，一般说来，调节燃烧灯缝的顶部距光轴3—5mm处较为合适。对某些元素需按所使用的仪器用实验决定最佳的燃烧灯高度。

5. 单色器光谱通带的选择：单色器光谱通带（或称光谱带宽）是由原子吸收分光光度计的机械狭缝宽度和线色散率决定的。

一般原子吸收分光光度计的光谱通带大约为0.3—20Å之间可调。机械狭缝宽度大约为0.01—1nm之间可调。

空心阴极灯辐射出比较复杂的谱线时，即测定用的分析线附近存在着其他吸收线或非吸收线时，就要选择较窄的狭缝宽度，如Fe、Ni、Co等元素，就需采用小于2Å的光谱通带，以便使分析线与其他谱线分开，或者使其它谱线对分析线的影响减到最小程度。

在实际应用中，习惯用单色器光谱通带（或带宽）来选择工作条件，通常可由下式表示：

$$W = D \cdot S \times 10^{-4} (\text{Å})$$

式中：W——光栅单色器的通带宽度（Å）；

D——光栅的色散率的倒数（Å/m.m）；

S——狭缝宽度（μm）。

但上述选择不是绝对的，有时，即使在邻近有干扰谱线的情况下，仍然选用较宽的狭缝以增加谱线强度降低噪声，得到较好的相对信噪比。因此，选择通带的原则是：单色器能够避开最靠近的非共振线时，尽可能选择宽的狭缝。

对于可使用的吸收线附近几乎没有其他谱线的元素，如Ca、Mg、Sr、Zn、Au等，它们的狭缝宽度不要求那么严格，可选用高达10Å以上的光谱通带。

19-2.4.2 应用实例，铜的测定

1. 最灵敏的吸收线波长：3247.5Å。

2. 其他吸收线波长：3274.0、2178.9、2165.1、2181.7、2225.7、2024.3、2492.1、2244.3和2441.6Å。

3. 光源：铜或黄铜阴极的空心阴极灯在电流高达40mA下工作。

4. 火焰：使用氧化性的不发亮的火焰较为合适。空气/煤气火焰和空气/乙炔火焰都是合适的，但是，温度较低的空气/煤气火焰能得到稍高的灵敏度。

5. 单色器通带：对于 3247.5 Å 谱线可以使用高达 10 Å 的通带。

表 19—7 灵敏度和最佳范围

谱 线 (Å)	灵敏度 (μg/ml)	最 佳 范 围
3247.5	0.1	2—20
3274.0	0.2	4—40
2178.0	0.4	8—80
2165.1	0.7	15—150
2181.7	0.9	20—200
2225.7	2	40—400
2024.3	4	80—800
2492.1	9	200—2000
2244.8	22	400—4000
2441.6	55	1000—10,000

分析须知：除了对喷雾器的效率有影响外，还没有报道过有其他的干扰。使用高温火焰不会增加灵敏度，因为在空气煤气火焰的温度下，铜几乎已经完全呈原子状态存在。

通过使铜与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵发生反应，并且用甲基异丁酮萃取此络合物，曾在农业物料中测定了很低含量的铜。铜是在有机相中以同样方法制备的标准溶液中进行测定的。

19-2.4.3 定量分析法

1. 分析中应注意的问题：原子吸收分光光度法具有操作简便快速，干扰较少或者较易克服等优点，但是在仪器操作和测定过程中仍需注意来自仪器本身和待测液中可能引起测定误差的因素，这些因素有来源于空心阴极灯，激发火焰和试样中的共存元素所引起的光谱干扰、电离干扰、分子吸收干扰和化学干扰。这些干扰往往引起标准曲线的弯曲，测定灵敏度降低，直至得到其错误的结果。而要解决这些问题，首要的工作是选择适当的测定条件，加入消除干扰的试剂或用萃取法排除干扰物质等。另一个必须注意的问题是试样的污染。原子吸收法经常测定微量元素，要严防污染，周围的空气、容器、水、试剂等都是污染的来源，因此，必须注意周围环境的清洁和注意选择容器、水和试剂，以免引起不必要的误差。

2. 分析方法：

(1) 标准曲线法：用优级纯金属或试剂配制与待测试样基体相同的含有不同浓度待测元素的一系列标准溶液，按照待测元素选定的完全相同的条件下进行

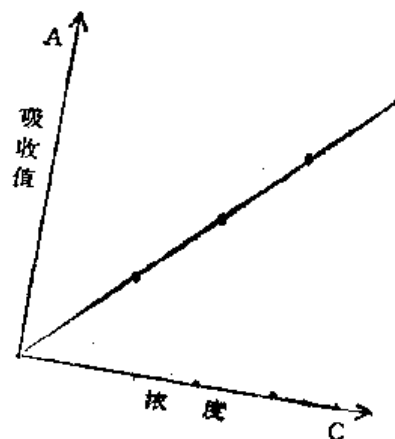


图 19—18 标准曲线示意图

操作分别测其吸收值, 绘制吸收值 (A)—浓度 (C) 的标准曲线。用测得试样的吸收值 A_x , 在标准曲线上求出试样中待测元素的 C_x , 这种方法称为标准曲线法。

在使用本法时要注意以下几点: ①配制标准溶液的浓度范围, 应使吸收值与浓度成直线关系; ②标准溶液与待测溶液都用相同的试剂处理; ③要扣除空白; ④使操作条件在整个分析过程中保持不变; ⑤每次分析都应该重新绘制标准曲线, 或以一个适当浓度的标准溶液作为控制试样, 测定控制试样的吸收值对原标准曲线进行校正。

标准曲线法简便、快速, 但仅适用于组成简单的试样。

(2) 标准加入法: 在低浓度范围内标准曲线呈现线性关系的情况下, 可采用标准加入法进行测定, 标准加入法可分为计算法和作图法。

计算法: 取相同体积的试样溶液两份, 分别移入容量瓶 A 及 B 中, 另取一定量的标准溶液加入 B 瓶中, 然后将两份溶液稀释至刻度, 测出 A 及 B 两溶液的吸收值。设样品待测元素在 A 容量瓶的浓度为 C_x , 标准溶液被加进 B 瓶中的浓度为 C_1 , A 瓶溶液的吸收值为 A_x , B 瓶溶液的吸收值为 A_1 。

根据基本原理得:

$$A_x = KC_x$$

$$A_1 = K(C_1 + C_x)$$

上两式相比, 即计算得到试验中待测元素的浓度,

$$C_x = \frac{A_x}{A_1 - A_x} C_1$$

作图法: 系吸取三份等量的试样溶液于三只等体积的容量瓶中, 将第一份用水稀释至刻度摇匀, 预测其被测元素的大致含量, 然后第二份加入也近似于试液中被测元素一倍量的标准溶液, 第三份加入近似试液中被测元素二倍量的标准溶液, 将这两份也用水稀释至刻度, 摇匀。依次测定三份溶液的吸收值。以吸收值读数对元素的加入量浓度作图, 连接三坐标点并外推与浓度轴相交, 浓度轴的截距即为试样中被测元素的浓度 (图 19—19)。

在使用标准加入法进行测定须注意以下几点: ①待测元素的浓度与其对应的吸收值应为线性关系; ②最少采用三个点 (包括试样溶液) 来作外推曲线, 并且第一次加入的标准溶液与试样溶液浓度相当, 这可通过试喷试样溶液和标准溶液, 比较两者的吸收值来判断; ③对于曲线斜率太小的吸收线, 容易引进较大的误差。

本法可以有效地校正基体及溶液中其它组分对被测元素的干扰。

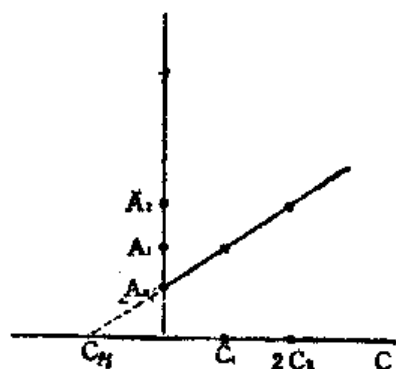


图 19—19 标准加入法示意图

3. 灵敏度和检出极限 通常把能得到 1% 吸收时溶液中的待测元素浓度, 定义为原子吸收分光光度分析的灵敏度, 用 $\mu\text{g/ml}/1\%$ 表示 ppm/1% 表示。灵敏度的高低决定标准曲线的斜率。这个指标说明所用仪器的性能并据此估计取样的适宜范围, 一般来说, 在相当

于待测元素灵敏度为20—200倍的浓度范围内,都能得到良好的精密度。

检出极限也称波动的灵敏度,即在给定条件下,能产生两倍于背景大小的信号时的浓度。因此,噪声的大小影响检出极限。此一指标表示分析技术,仪器及其使用方法在内的极限性能,同时也反映出仪器的稳定性。

19-2.5 主要优缺点

一般来说,原子吸收分光光度法的主要优缺点是:①干扰较少或者较易克服。②操作简便快速,制订分析方法比较快。③对试样的适应性强,往往一个分析方法可能适用于几种基体、组分不同的试样分析。④灵敏度较高,稳定性较好,对于低含量至高含量都可测定,并有较好的准确度。

目前,原子吸收分光光度法可以测定70多种元素,其中适用于空气—乙炔火焰及其它火焰测定的有30多种(如Cu、Zn、Fe、Ca、Mg……等),适用于氧化亚氮—乙炔火焰测定也有30多种(如Al、Si、Ti……等),但实际上并不是所有这70多种元素的原子吸收光谱测定都具有上述那些优点。用氧化亚氮—乙炔火焰测定大部分稀土元素及一些耐高温元素(如Nb、Ta、Zr、Hf、W等)的灵敏度不高。氧化亚氮—乙炔火焰测定的稳定性一般比空气—乙炔火焰差。非火焰原子吸收法的精密度比火焰原子吸收法差,它的绝对灵敏度一般可达 10^{-9} — 10^{-14} g,但一般只局限于超痕量分析。当然,可测的元素范围和可测元素的浓度范围在很大程度上与所使用的仪器设备性能有关。

根据国内外资料统计,近年来用原子吸收分光光度法代替其他分析手段作为常规分析方法,用得比较广泛的有20多种元素如:Cu、Zn、Fe、Pb、Mn、Ni、Ca、Mg、Hg、K、Na、Cd、Cr、Co、Ag、Mo、Au、Al、Si、Bi、Li、Sr、Sn、Sb等。

19-3 离子选择性电极

离子选择性电极是近年来迅速发展起来的一种新的分析手段,可以通过简单的电动势测量,直接测定溶液中某一离子的活度,由于测量所用的设备简单,操作方便而且能进行快速连续测定,所以这项技术已广泛应用于化工,土壤肥料,地质,医药等部门之中。

目前世界上已有三十多种商品离子选择性电极出现,国内市场供应的有 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 CN^- 、 NO_3^- 、 NH_3 、 SO_3 ……等二十种左右选择性电极。

离子选择性电极种类很多,大致可分为玻璃电极,晶体电极,液体离子交换膜电极,中性载体液膜电极,气敏电极,酶电极等。

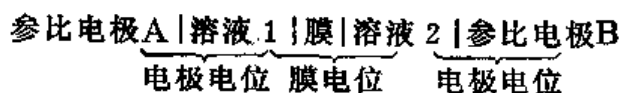
离子选择性电极的膜电势建立是个比较复杂的理论问题,目前正在进行深入的研究,对于玻璃膜,难溶盐固体膜,液体离子交换膜等电极,就其电化学行为来说,都存在着离子交换膜的性质。

离子选择性电极在农业分析中的应用,近年来不仅电极品种不断增多,而且其分析方法也日趋完善,只要选择合适的通用离子计,就能适于实验室和野外测定之用,但必须指出,现阶段离子选择电极还在发展中,电极的选择性,测量精度等有待进一步提高,在研制、应用和推广方面还要做不少工作。

19-3.1 基本原理

通常所用的玻璃电极就是一种典型的对氢离子敏感的离子选择性电极。实质上它们是一种膜电极。膜电极的利用决定于膜电位的测定,由于膜电位不能直接测量,通常是组成完整的电化学电池,从其测定的电动势中推算出膜电位来。

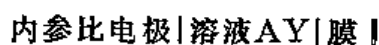
例如在电池中:



如果溶液1的活度是已知的,则半电池



就是一个离子选择性电极,这个参比电极A称为内参比电极,所以通常离子选择性电极可以写成:



这里AY代表正负离子。

多数离子选择电极在工作范围内符合Nernst关系式,对于阳离子反应电极可用公式

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} \log a_{\text{阳离子}} \quad (19-1)$$

来表示,对于阴离子反应电极可用公式

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} \log a_{\text{阴离子}} \quad (19-2)$$

这里n为离子电荷数,F为法拉第常数(96500库仑/克当量),R为气体常数(8.314焦耳/摩尔·度),T为绝对温度。

上述公式(19-1)和(19-2)也可以分别写成:

$$E = E^{\circ} - \frac{2.303RT}{nF} p^{\circ}_{\text{阳}} \quad (19-3)$$

和

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303RT}{nF} p^{\circ}_{\text{阴}} \quad (19-4)$$

p° 分别代表阳离子或阴离子活度的负对数,即

$$p^{\circ} = -\log a_{\text{阴离子(或阳离子)}} \quad (19-5)$$

19-3.2 离子选择性电极的选择性及其估量

理想的离子选择电极只对欲测的离子有响应性，但这只是一种理想状态，事实上电极不只对一种离子有响应性，就是说与欲测离子共存的某些离子也能影响电极的膜电位。用pH玻璃电极测定pH较高的溶液时为什么发生钠差？就是因为电极除了对 H^+ 有响应以外，对 Na^+ 等碱金属离子也有响应（即试液中的钠离子也能与膜表面的钠离子进行交换而产生电位差），只不过电极对 H^+ 和 Na^+ 的响应程度有差别而已。在 H^+ 浓度高时， Na^+ 的影响显示不出来，但在 H^+ 浓度很低时， Na^+ 的影响就显著了，因面对 H^+ 的测定发生干扰作用。

考虑了钠离子影响的pH玻璃电极的膜电位方程式如下：

$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{nF} \log(a_i + a_j K_{ij})$$

式中， K_{ij} 叫做选择常数，它可以理解为其他条件相同时提供相同电位的欲测离子活度 a_i 和干扰离子活度 a_j 的比值 a_i/a_j 。例如，选择常数 K_{ij} 为0.1，这意味着 a_j 10倍于 a_i 时 j 离子所提供的电位才等于 i 离子所提供的电位。显然，选择常数越小越好。选择常数很小，表明电极对欲测离子选择性高，即受干扰离子的影响小。适用于测量高pH的玻璃电极的 K_{H^+, Na^+} 可小于 10^{-15} 。

如欲测离子 i 的电荷是 n^+ ，干扰离子 j 的电荷为 m^+ ，则

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log[a_i + K_{ij}(a_j)^{n/m}]$$

对阴离子响应的电极

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log[a_i + K_{ij}(a_j)^{n/m}]$$

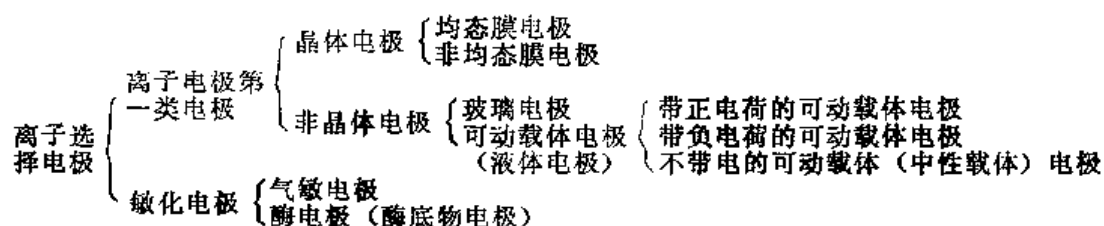
利用选择常数可以估算某种干扰离子对测定造成的误差，判断某种干扰离子存在下测定方法是否可行。

一些文献中使用选择比来描述电极的选择性。选择比就是在其他条件相同时提供相同电位的干扰离子活度和欲测离子活度的比值。显然，选择比是选择常数的倒数。

当用离子选择性电极进行离子活度（浓度）测定时，若有干扰离子存在，可以按情况采取掩蔽或沉淀等方法消除之。

19-3.3 离子选择性电极的类型

离子选择电极的分类尚未统一，按1975年国际纯化学与应用化学协会分析化学分会分析命名委员会关于离子选择电极命名推荐介绍的分法如下。



下面我们按目前土壤农化分析中所应用到的有关几类电极，分别简单介绍如下。

19-3.3.1 玻璃膜电极 在本世纪初就出现了 pH 玻璃电极 (图 19—20)，并且此类电极应用也比较广泛。目前除了大家熟悉的测定 pH 的玻璃电极外，已出现可测定 Na^+ 、 K^+ 、 Ag^+ 、 Li^+ 等玻璃电极。玻璃电极对上述离子选择性的不同，全在于玻璃组成的不同，当硅酸盐玻璃中增加氧化铝的含量时 (通常需要在 3% 以上)，则玻璃就显示出 H^+ 以外的碱金属离子功能。而当 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 玻璃中以 Li_2O 代 Na_2O 时，则玻璃电极能在广泛的 pH 范围内应用。从玻璃结构观点看，pH 玻璃与阳离子玻璃两者交换位是各不相同的，前者为 $-\text{Si}(\text{IV})-\text{O}^-$ 基，而后者则为 $[\text{R}(\text{III})-\text{O}-\text{Si}-]$ 基 (R 代表氧化态为 +3 的元素)。

19-3.3.2 晶体电极 离子选择电极的迅速发展是由六十年代初期这类电极的引入而开始的。这类电极又可分为单晶电极，混晶电极，压片电极与压片—烧结式电极。其共同之点是它的电位受难溶盐的溶度积所控制。这类电极可以用来测定相当多的离子，如氟化镧电极可以测出 $10^{-6}M$ 的氟离子，除 OH^- 有干扰外，其他离子很少干扰。用卤化银的单晶制成的电极，如 AgCl 、 AgI 、 AgBr 电极，可分别测定 Cl^- 、 I^- 和 Br^- 离子的活度。混晶膜电极一般是很难溶盐混合物压成圆片，粘封在绝缘管上，管中装有内溶液并配上内参比电极即成。例如用 $\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混合物制成的压片式电极可分别用来测定 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的活度。

例如，测定 Cl^- 时，氯电极与双盐桥甘汞电极 (盐桥可装 $1M\text{KNO}_3$ 或 $1M\text{LiOAc}$) 配对 (图 19—21) 测定其电位差值。

19-3.3.3 液体膜电极 在这类电极中，以液体离子交换膜电极来说明，它用浸有某种液体离子交换剂的惰性多孔薄膜作电极膜，因此它实质上是各种选择性萃取剂在电极上的应用。现以硝酸根电极为例来说明它的构造和作用特点，电极的构造 (图 19—22)，电极分内外两层，内层套管中放入内电解质溶液 $0.1M\text{NaNO}_3 + 0.1M\text{NaCl}$ 及参比电极、Ag—

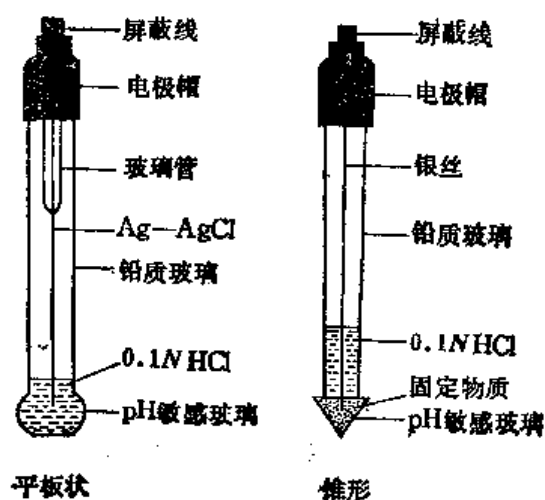


图 19—20 pH 玻璃电极

AgCl 电极, 为防止内溶液与外层有机相混合, 所以加入 3% 琼胶使成凝胶状, 外管中液体离子交换剂为季胺类的硝酸盐在邻硝基苯十二烷醚中的稀溶液, 它填充在聚偏氟乙烯薄膜的微孔中与膜外样品溶液以及内溶液中 NO_3^- 进行离子交换而产生的膜电位。这电极的内阻小, 响应快, 在 $1-5 \times 10^{-5} \text{M}$ 浓度范围内符合 Nernst 方程式, 选择性也较好, 在适当的掩蔽剂存在下, 可以直接测定复杂样品中 NO_3^- 的浓度。

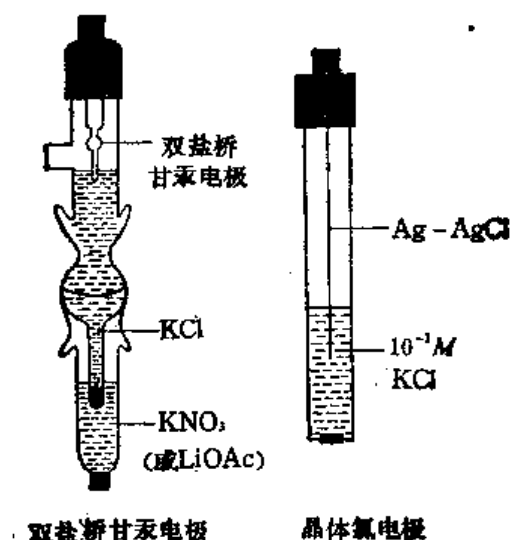


图 19-21 晶体氯电极

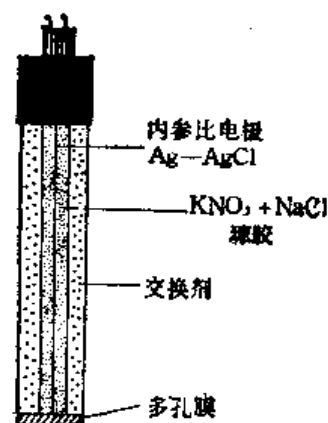


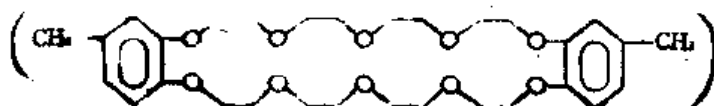
图 19-22 硝酸根电极

电极的关键部分是荷载交换剂的多孔薄膜, 这里所用的聚偏氟乙烯膜是由聚偏氟乙烯在二甲基甲酰胺的溶液中刮膜, 加热, 部分蒸发, 然后在水中成膜的方法制得。膜孔要求均匀分布并彼此连通, 孔径应小于 100nm。另外也可以用烧结玻璃和陶瓷膜作载体, 但需经憎水处理, 而且孔径控制也较困难。液体离子交换剂及溶剂(稀释剂)的性质, 包括交换特性(分配)系数等, 化学稳定性及粘度等对电极性能都有很大影响。在这类电极中最为成功的是钙电极和硝酸根电极。只要选择合适的萃取剂, 可制成适用于多种阴离子的电极, 因此很有用途。

19-3.3.4 中性载体液膜电极 这是近几年来出现的一种选择性较高的选择性电极, 正受到人们的广泛重视。电极的活性材料是溶于适当稀释剂的中性大分子螯合剂, 它与所响应的离子生成络阴离子或络阳离子, 再与带相反电荷的离子生成缔合物而进入有机相电极的结合与液体离子交换膜电极相同。

研究成功的用一种大分子环醚, 特别是缬氨霉素为活性物质的 K^+ 电极和现代的聚乙二醇为活性物质的 Ba^{2+} 电极, 以及 NH_4^+ 、 Na^+ 等电极, 都有良好的性能。

现以钾离子选择性电极为例来说明, 把 10mg 的二甲基二苯并-18-王冠-16 溶解



在 1ml 的邻苯二甲酸二戊酯中, 然后与 10ml 内含 5% 聚氯乙稀的环己酮混合, 把此混合液水平铺在玻璃上, 在室温下蒸发得约原 0.15mm 的薄膜, 将此活性薄膜用粘接剂粘在聚四氟乙稀电极管上 (活性薄膜的直径约 8mm) 电极管内装 $10^{-3}M$ KCl 溶液, 内参比电极用 Ag/AgCl 电极制成, 电极的内阻约 $1M\Omega$, 响应快, 在 $1 \times 10^{-1} - 1 \times 10^{-5}M$ 浓度范围内符合 Nernst 方程式, 适宜的 pH 范围为 4—10。

19-3.3.5 气敏电极 这是 1970 年以后兴起的一类电极。实际上它由一个指示电极和参比电极所组成的敏感器, 并用透气膜或者气隙将样品溶液和一层中间溶液隔开, 中间溶液溶于这个电极的透气膜和离子选择电极之间, 或者使用一种湿润剂使其附于电极敏感膜的表面, 即构成了气敏电极。测定时, 中间溶液与待测气体相互作用, 使它的测量值 (例如 pH) 发生变化, 这一变化为离子选择电极所响应。目前这类电极已有 CO_2 、 NH_3 、 SO_2 、 NO_2 、HCN 等几种。

1. 指示电极 目前多采用 pH 玻璃电极作指示电极。用于气敏电极的玻璃电极为平板状, 因为平面敏感膜可以保证透气膜与敏感膜贴紧, 使其间形成很薄的内充液层 (内电解质溶液)。

2. 参比电极 最常用的参比电极是银—氯化银电极, 即与 pH 玻璃电极所用的内参比电极相同。指示电极的内参比电极和参比电极用同一种电极可使电极电位稳定, 并可以部分抵消温度变化对电位的影响。中国科学院南京土壤研究所采用 Ag—AgCl 丝作参比电极, 试验证明性能较好。

3. 透气膜 透气膜是制造气敏电极中的关键性问题。为了制作能使氨气快速透过, 而离子不能通过的憎水性膜, 中国科学院南京土壤研究所选用聚偏氟乙稀, 它的疏水性好, 而又易于制成多孔膜。制作时将聚偏氟乙稀粉溶于 18 倍的二甲基甲酰胺中, 加增塑剂几滴, 倾于平玻璃上使成一薄层, 在 $70^\circ C$ 左右烘至近干, 冷却, 置于水中片刻成膜。用滤纸吸干压平备用。国外使用透气膜可分为均相膜和微孔膜两类。微孔膜中存在微孔, 气体可较自由通过。但由于膜憎水, 溶液及离子不能透过。微孔膜例如有醋酸纤维, 聚四氟乙稀、聚氯乙稀、聚氟乙稀、聚丙烯和聚乙烯等。均相膜工作原理是待测气体先溶于膜相, 再进入电解质溶液薄层。例如有聚四氟乙稀, 硅橡胶等。

4. 内电解质溶液 一般情况下使用的氨电极用 $0.1M NH_4Cl$ 作内充液而不另加惰性电解质, 当外部试液浓度超过 $0.3M$ 时, 可加 NaCl 等惰性物质。

氨气敏电极是利用 pH 玻璃平板电极 Ag—AgCl 参比电极、 $0.1M NH_4Cl$ 为内电解质溶液, 透气膜组成复合电极 (图 19—23)。

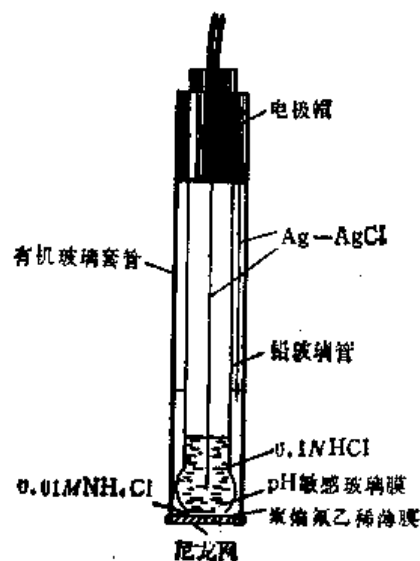


图 19—23 氨气敏电极构造示意图

例如用氨气敏电极测定 NH_4^+ 浓度时, 在试液中加碱液将 pH 调至 11 以上, 可使全部 NH_4^+ 转化为氨气通过透气膜。进入内电解质溶液薄层时, 就能使液层内的氢离子活度发生变化, 使玻璃电极与参比电极的电位差改变, 根据测出电位差值, 可以计算出待测液中铵离子浓度。

当试液产生的氨气通过透气膜扩散并溶于内充液 (一般为氯化铵溶液), 则按下式进行反应:



在 NH_3 , NH_4^+ 和 OH^- 之间存在如下关系:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \text{常数}$$

在内充液中含有足够浓度的氯化铵, 可认为 $[\text{NH}_4^+]$ 是固定的。因此

$$[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \cdot \text{常数}$$

如果用一支 pH 玻璃电极来指示溶液中 $[\text{OH}^-]$ 的变化, 则气敏电极的电势以奈斯特关系响应 NH_3 浓度的变化:

$$E = E_1 - S \lg [\text{NH}_3]$$

氨气敏电极的测定范围, NH_4^+ 的浓度为 $10^{-2} \sim 10^{-6} M$ 之内, 符合能斯特 (Nernst) 关系式。

氨气敏电极除空气中 NH_3 气或其他影响 pH 的气体外, 无其他干扰。

目前国内有商品出售的有关离子选择电极的种类与性能 (表 19-8)。

表 19-8 国产离子选择电极的种类与性能

名 称	膜 的 类 型	pH 范围	测量范围	主 要 干 扰 离 子
F^-	LaF_3 晶体隔膜	5.0—7.0	$1 \sim 10^{-6} M$	OH^-
Cl^-	$\text{AgCl}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混晶隔膜	2.0—12.0	$1 \sim 5 \times 10^{-5} M$	I^- , Br^- , S^{2-} , NH_4^+
Br^-	$\text{AgBr}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混晶隔膜	2.0—11.0	$1 \sim 5 \times 10^{-5} M$	I^- , NH_4^+ , S^{2-}
I^-	$\text{AgI}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混晶隔膜	2.0—12.0	$1 \sim 5 \times 10^{-5} M$	S^{2-}
NO_3^-	季胺盐液膜	$2.5 \sim 10.0$ $\left\{ \begin{array}{l} (\text{NO}_3 \text{ 浓度 } 1 \times 10^{-4} M) \\ 3.5 \sim 8.5 \\ (\text{NO}_3 \text{ 浓度 } 1 \times 10^{-3} M) \end{array} \right.$	$10^{-4} \sim 10^{-5} M$	I^- , ClO_4^- , Br^- , NO_2^- , Cl^-
S^{2-}	Ag_2S 晶体隔膜	2.0—12.0	$1 \sim 10^{-7} M$	Hg^{2+} , Cu^{2+}
Na^+	NAS1—18 玻璃	2.0—12.0	饱和— $10^{-5} M$	H^+ , K^+ , Li^+
K^+	中性载体 PVC 液膜	3.5—10.5	$1 \sim 10^{-5} M$	H^+ , Na^+ , NH_4^+ , Li^+
NH_3	聚偏氟乙烯气敏膜	> 11	$1 \sim 10^{-5} M$	—
Ca^{2+}	离子交换剂 PVC 液膜	5.0—10.0	$1 \sim 10^{-5} M$	Fe^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+}
Pb^{2+}	$\text{PbS}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混晶隔膜	3.0—6.0	$1 \sim 10^{-7} M$	S^{2-} , Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+}
Cu^{2+}	$\text{CuS}-\text{Ag}_2\text{S}$ 混晶隔膜	3.0—5.0	$1 \sim 10^{-7} M$	S^{2-} , Ag^+ , Hg^{2+}
H^+	玻璃	3.0—12.8	$1 \sim 10^{-14} M$	—

19-3.4 分析方法

应用离子选择性电极测定溶液中的离子活度（浓度）有各种方法，但基本上可分为直接电位法与电位滴定法两类。

19-3.4.1 直接电位法 是以电动势与离子活度之间的 Nernst 对数关系为基础的，又可分为校准曲线法，直接刻度法，标准添加法几种。

1. 校准曲线法 于半对数纸上将一系列标准液测得的E值对 $-\log a_i$ 作图，可得到一条校准直线。然后根据待测液的电位，从图上查得其活度。这个方法的关键问题，是活度系数的确定。对于复杂的体系，标准溶液应近似于待测液的基底或加入过量惰性电解质以掩盖待测液基底与标准底的不同。

2. 直接刻度法 可以在仪表上直接利用 Nernst 关系刻度，如上海第二分析仪器厂 PHS-3 型的离子计及江苏泰县无线电厂的 P×D-2 型离子计，这些仪器有两个调节钮，一个是调节整个测量电池的“零电位”。使指针落在表头上。一个是调节 $\frac{2.303RT}{nF}$ 项，即电极“系数”（S），又称为斜率或级差。

以上两种方法适用于同时进行若干个样品的测定。如果只测定一两个样品或者仪器上没有上述调节装置，可用计算方法求得。

例如 DD-2 型电位仪测 pH 时，先用 pH4.01 的缓冲液测得电位差为 -132mV，继用 pH6.86 的缓冲液测得 -298mV，算出 S 为 58.3，再测待测液为 -186mV，很容易算出其 pH。

$$\text{pH} = 4.01 + \frac{186 - 132}{58.3} = 4.01 + 0.92 = 4.93$$

3. 标准添加法 上述两种方法的共同问题是活度与浓度的关系较为复杂。在含有大量其他离子或络合剂的溶液中，使用标准添加法，可避免上述复杂的问题，直接测定离子浓度，虽然这时电极响应的仍是活度。

假定待测液的体积为 V_x ，待测离子的浓度为 C_x ，活度系数为 f ，其电位应为：

$$E_1 = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln f_1 C_x = E_0 + S \log f_1 C_x \quad (1)$$

在测过电位后，加入少量体积（ V_s ）的标准液，标准液的浓度 C_s 比预料的 C_x 约浓 100 倍，加入体积约为待测液的 1/100，重测电位为：

$$E_2 = E_0 + S \log (f_2 C_x + f_2 C_d) \quad (2)$$

式中 C_d 为加入标准溶液后试液的浓度变化

假定 V_s 与 V_x 相比可以忽略

$$\text{因此：} C_d = \frac{V_s C_s}{V_x + V_s} = \frac{V_s C_s}{V_x}$$

合并 (1) (2) 两式, 得到

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \log \left[\frac{f_2(C_X + C_A)}{f_1 C_X} \right]$$

假定加入少量标准液后活度系数不变, 即 $f_1 \approx f_2$, 上式简化为 $\Delta E = S \log \left(\frac{C_X + C_A}{C_X} \right)$

$$\text{取反对数, 并解出 } C_X = \frac{C_s \left(\frac{V_s}{V_x} \right)}{\left(\text{反对数} \frac{\Delta E}{S} \right) - 1}$$

由式看到, 这个方法的精确度决定于 C_s 、 V_s 、 V_x 、 S 、 ΔE 等项, 前三项易于精确知道。如果电极性能良好, S 值一般也可较精确地测出。这样, 测定精确度主要决定于 ΔE , 即两次电位测定的可靠性。 ΔE 值愈小, 相对误差愈大, 因此宜使 ΔE 大些。但欲使 ΔE 值大, 则需要加入的标准液多。这样又有可能改变活度系数甚至引起参比电极的液接电位的改变。一般使 ΔE 值为 10—40mV, 视试液组成和电位测量精密度等而定。这个方法简便快速, 又比较精确, 而且即使溶液中有络合剂存在也可以应用。

19-3.4.2 电位滴定法 上述三种方法的共同问题, 是需要精确地测定电位值。可以计算, 对于一价离子, 电位数值误差 1mV 可以引起约 4% 的误差。二价离子约 8%。这由于电极电位受到一系列因素的影响而且参比电极电位, 液接电位以及 E_0 项等都可能发生改变。可以精密到 0.1—0.2mV 不是易事, 因此直接电位法的精密度不高。电位滴定法却可以克服这个缺点。

电位滴定法的基本原理: 是向溶液中逐次加入一种与待测离子起反应的物质。由于待测离子浓度不断变化, 所以电位也不断改变。在等当点时电位变化最剧烈。根据绘出的滴定曲线, 查出等当点所相应的试剂加入量。由于此时所关心的不是电位绝对值, 所以一些因素即使影响电位, 一般也对测定结果没有影响。又由于等当点附近的电位变化很激烈, 所以对电位测量精密度的要求不高。

还可以用电位滴定法, 测定对该离子没有专一性响应的电极的离子数量。例如至今还没有硫酸根电极, 但可以用硝酸铅作滴定剂, 用铅电极做指示电极, 测定硫酸根数量。铝离子可以用氟化钠滴定。因此, 电位滴定法的用途很广。

19-3.5 使用离子选择电极的注意事项

19-3.5.1 使用前必须了解电极的操作特性, 包括下列各点

1. 准确度 电位 E_i 必须准确测定, 如果产生 0.5mV 的误差对一价离子来说测得的活度就有 1.9% 的误差, 对二价离子其误差就有 3.9%。

2. 电极的内阻 电极的内阻可达 500mΩ 至 0.5mΩ, 故需要选择适当输入阻抗的离子计与其相匹配以免引起误差。

3. 温度范围 液体离子交换型电极最高使用温度为 50°C 。固体电极最高可达 $80-100^{\circ}\text{C}$ ，合适的操作温度为 $5-35^{\circ}\text{C}$ 。

4. 反应时间 电极电势达到恒值所需的时间大部分为 10 秒至几分，但视不同电极及测试浓度而异，操作时要注意以免读得的电势读数不是平衡值。

5. 样品制备 一般说来电极可在混浊，不透明及多相溶液中工作，但有时也需对样品进行预处理。

6. 电极寿命 一支电极通常可用几个月至一年，过老的电极往往不稳定，平衡时间太长不适于工作，故操作时要注意电极的“年龄”。

19-3.5.2 注意电极的误差来源

1. 溶液中活度系数 f 是随溶液的离子强度，温度及离子的原子价而改变的，在极稀的溶液中 f 才等于 1。测量时由于 f 的变化也会引起误差。故在配制校正用的标准溶液时应与被测浓度尽量接近。

2. 离子选择性电极经常在一定程度上受到一种或多种其他离子干扰，因此在准确的测定中必须考虑到干扰离子的影响。

3. 络合作用的干扰会使被测离子的浓度有所降低。

4. 液接电位的影响，即使在纯溶液中使用盐桥也有 $1-2\text{mV}$ 的不肯定值，用电位法测得的 pH 值实际上都包括了液接电位，故应使被测液与校正用的标准离子强度等条件尽可能一致以减少液接电位误差。

19-4 极谱分析原理简介

极谱分析是电化学分析的一个分支，在土壤和植物微量元素的分析中曾被广泛地应用。极谱分析能够测定的元素很多，土壤和植物中主要的微量元素如 Cu、Co、Zn、Mo、Mn 等都能用极谱法测定。

极谱分析有很高的灵敏度，通常能够测定 $10^{-2}-10^{-8}\text{M}$ 的物质，如应用催化极谱法能测定更微量的物质例如 Mo 的催化极谱法能测定 0.06ppbMo ，扩大了极谱分析的应用范围。现将极谱分析简单原理和定量方法作简要介绍。

19-4.1 极谱分析基本原理

极谱分析是一种在特殊条件下进行的电解分析。电解池由滴汞电极和甘汞电极组成。滴汞电极的构造见图 19-24，上部为贮汞瓶，下接一塑料管，塑料管下端接一毛细管，其内径约 0.05mm ，汞自毛细管中一滴一滴地有规则地滴落。这种电极的特点是表面很小，电解时电流密度很大。图 19-25 所示是极谱分析基本装置。电解时利用电位器接触片的变动来改变加在电解池两电极上的外加电压，用灵敏检流计记录流经电解池的电流。将待测液例如 CdCl_2 溶液（其浓度为 $1 \times 10^{-3}\text{M}$ ）加入电解池中，在试液中加入大量的 KCl（约 0.1

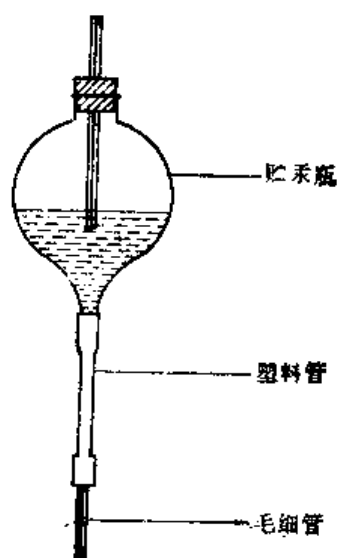


图 19—24 滴汞电极

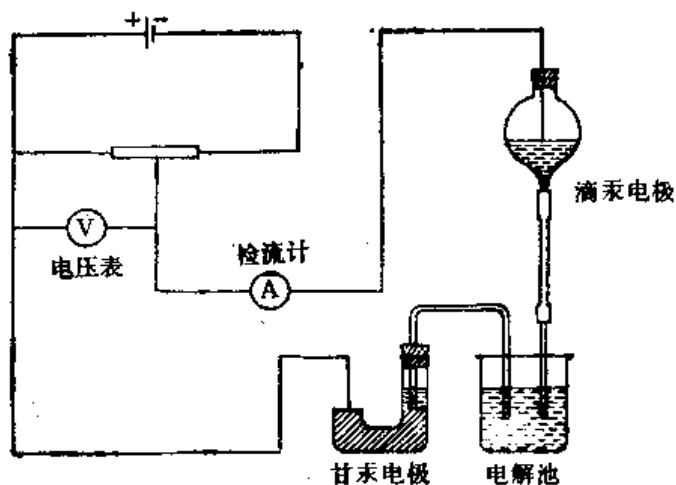
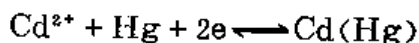


图 19—25 极谱分析基本装置

M), 此 KCl 称为支持电解质。通入 N_2 或氢气, 以除去溶解于溶液中的氧。然后使汞滴以每 10 秒 2—3 滴的速度滴下。记下各个不同电压 (0 至 $-1V$) 相应的电流值, 以电压 (V) 为横坐标, 电流 (i) 为纵坐标绘图, 得出镉离子的电压—电流曲线, 如图 19—26 所示。在达到镉离子的分解电位之前, 溶液中只有微小的电流通过 (残余电流)。当外加电压增加到镉离子的分解电位时 (在 $-0.5V$ 至 $-0.6V$ 之间), 镉离子的电解作用开始, 此时滴汞电极上镉离子还原为镉汞齐:



在甘汞电极 (阳极) 上的汞氧化为 Hg_2^{2+} 并与 Cl^- 生成 Hg_2Cl_2 :

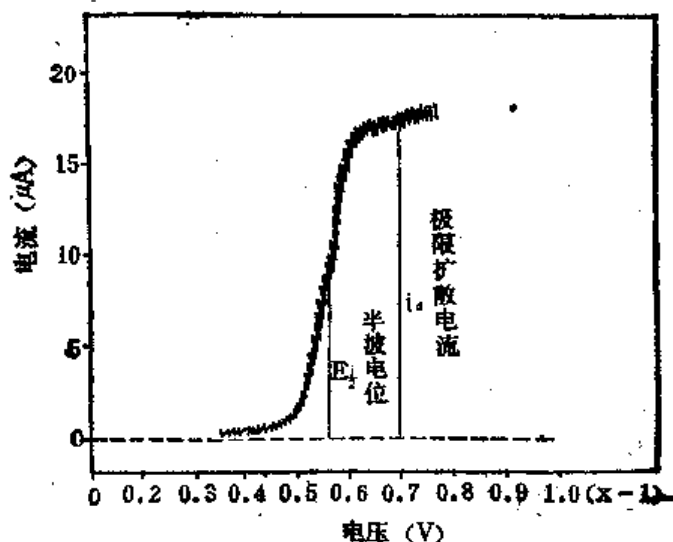
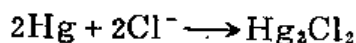


图 19—26 镉离子极谱图

半波电位就是当电流等于扩散电流一半时的相应电位。半波电位最重要的特点是与反应物的浓度无关 (支持电解质浓度不变、温度不变时), 因此半波电位是被电介物质的定性基础。

此时外加电压稍稍增加, 电流就迅速增加。但当外加电压增加到一定数值时, 电流却不再增加而达到一个极限值, 该电流称为极限电流。极限电流的大小与镉离子浓度成正比, 据此可以进行定量分析。

物质在电解池中进行电解时, 每一个电极都有它的极化曲线 (又称极谱曲线)。这一曲线是和该电极上进行电极反应的物质的性质与浓度等有关, 通过对极化曲线的分析就可以求出试液中存在的相应物质的种类和浓度, 这种分析方法叫做极谱分析。

扩散电流和极谱定量分析

为什么能通过极化曲线的分析和测量即可求得试液中相应离子的浓度?

极谱分析利用它在特殊条件下的电解所得到特殊形状的极谱曲线来进行定性和定量分析。所谓特殊条件就是要使得一个电极 (滴汞电极) 表现为一个极化电极 (指浓差极化) 的性质, 而另一个电极 (参比电极) 则为去极化电极。进行极谱分析时, 外加电压 (V) 与电极电势 (E)、电流 (i) 及电路中总电阻的关系可用下式表示:

$$V = E_a - E_{d.s.} + iR$$

式中 E_a 及 $E_{d.s.}$ 分别为阳极及阴极 (滴汞电极) 的电极电势。如果参考电极是去极化电极, 即其电势值为固定值, 与电流变化无关, 同时考虑 iR 值可以忽略不计 (实际上 iR 值为 mV 左右), 那么滴汞电极的电势就完全受外加电压控制, 随外加电压的变化而变化。

当滴汞电极的电势由于外加电压的加入而偏离其平衡电势时, 电解现象就开始发生。以 Cd^{2+} 为例, 外加电压愈大, 滴汞电极的电势愈负, 根据奈恩斯特 (Nernst) 方程式, 电极表面 Cd^{2+} 的浓度就愈小。所以电极电势决定了电极表面 Cd^{2+} 浓度的数值; 这时电流的大小就要看镉离子从溶液本体到达电极表面的数量, 否则电极表面离子不断减小, 最后就不能继续进行电极反应而产生电流。当电极表面的离子不断减少必须依靠溶液中离子来补充, 这种补充, 依靠离子的运动, 这种运动的原因很多, 但最主要的一种是由于浓度差异即由浓度大的向浓度小的扩散运动, 如果电流的大小只决定于这种扩散运动, 那末这种电流称为扩散电流。电极表面的一层溶液 (约为 $0.05 mm$) 包围在电极表面, 在扩散层内, 在电极表面上, 镉离子浓度 C^0 决定于电势; 在扩散层外面, 溶液中镉离子的浓度与主体溶液中镉离子的浓度相等, 其值为 C 。在扩散层中浓度从小到大, 浓度变化如图 19-27 所示, 扩散电流的大小决定于在电极表面离子扩散速度, 即单位时间内有多少离子扩散到电极表面就有多少离子起反应, 从而产生相应大小的电流。电极表面镉离子的扩散速度决定于电极表面的 C^0 (为电极表面离子浓

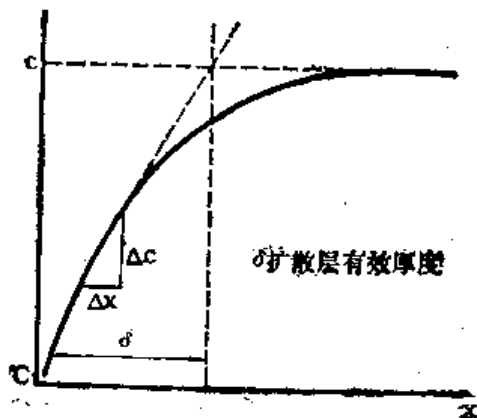


图 19-27 电极表面扩散层离子浓度变化
离子电极表面距离 x 扩散层中的浓度变化 ($\delta =$ 扩散层有效厚度)

度); C 为溶液本体浓度; δ 称为扩散层有效厚度; 浓度梯度 $\frac{\Delta c}{\Delta x}$ 。从图 19—27 可以看出

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta x}\right)_{\text{电极表面}} = \frac{[Cd^{2+}] - [Cd^{2+}]^0}{\delta}$$

i : 扩散速度: 浓度梯度 $\frac{c - c^0}{\delta}$

$$\therefore i_{\text{扩散}} = K(c - c^0)$$

所以电极表面和溶液主体中镉离子的浓度差决定 Cd^{2+} 向电极表面的扩散速度, 扩散速度决定镉离子在电极上的反应速度因而决定电流强度。

当外加电压继续加入, 使电极的电势变得更负时, 电极表面周围的离子浓度按照 Nernst 方程计算就变得更小, 到一定程度就出现 C^0 对 C 来说可以忽略不计, 这时扩散电流

$$i_{\text{扩散}} = K(C - C^0) \approx KC$$

式中: K 为常数, 所以电流也到达一个极限值, 即使以后电极的电势更负, 电流也不会增加, 极谱曲线出现一个平台, 此时的电流称为极限扩散电流。该电流的大小与反应离子的浓度成正比, 据此可以进行定量分析。

浓差极化时的扩散电流可以用尤考维奇 (Ilkovič) 公式

$$i_d = KnD^{1/2}cm^{2/3}t^{1/6}$$

式中: n 为每一克分子物质参与电极反应时所要的电量 (单位为法拉第数);

D 为电极上起反应的物质在溶液中的扩散系数 (cm^2/s);

c 为电极上起反应的物质在溶液中的浓度 (mM/L); K 为常数;

i_d 为扩散电流 (μA);

m 为滴汞电极的汞在毛细管中的流速 (mg/s);

t 为在测量 i_d 的那一电压时, 汞滴下时间 (s)。

当其他条件不变时, $i_d = KC$ 这是极谱分析的定量基础。

支持电介质的作用—迁移电流

在前面, 我们看到 $CdCl_2$ 溶液在电解分析时, 溶液中含有 KCl ($0.1M$), 此氯化钾称为支持电介质, 现在我们来说明支持电介质的作用, 仅讨论滴汞电极为阴极的情况。在电解池两极加上电压后, 有两种力量使在滴汞电极上可以还原的离子移至该电极表面 (I) 扩散力—与电极表面附近溶液的浓度梯度成正比; (II) 电引力—与电极附近的电位梯度成正比。

当大量支持电解质存在时, 它实际上输送所有的电流, 这时带负电荷的阴极表面被支持电解质的阳离子所包围, 因此对于溶液中少量的被测离子不再有任何吸引力; 支持电解质的离子在电极上不被还原, 因此所得的阴极电流完全是由于被测离子的还原而来, 此时离子到达电极表面仅依靠扩散作用, 故所得的极限电流就是扩散电流。

J. 海洛夫斯基把极限电流中由于离子受电引力的作用到达电极并被还原所产生的那一部分电流, 叫做迁移电流。

在极谱分析中, 为了消除迁移电流, 添加支持电介质抵消由电位梯度的电引力所引起的迁移作用, 从而消除了迁移电流。

残余电流 是由试液中杂质被还原和汞滴本身的充电引起, 杂质起波指所测金属离子起波前的痕量物质及溶液中的氧还原生成的电流。另一部分是当滴汞在溶液中, 汞与溶液界面形成双电层, 电极的双电层好比电容器, 为了使滴汞充电达到一定的电位, 就需要一定的电流, 称电容电流即充电电流。在定量分析中, 应该从极限电流中设法扣除残余电流才能得到真正的扩散电流。一般是按照波形倾斜度, 画出波前波后的平行线来测量被测物质的扩散电流, 现代的极谱仪都有消除充电电流的装置。

溶液去氧 在进行极谱分析时, 常须将电解液中的氧除去。去氧的目的, 因为氧在滴汞电极上还原产生极谱波的缘故。

氧在滴汞电极上第一步被还原为 H_2O_2 , 再进一步被还原为 H_2O , 因此氧的极谱图有二个。

去氧方法 (1) 在酸性溶液中通入惰性气体如 H_2 , N_2 或 CO_2 ; (2) 在碱性溶液中利用亚硫酸钠吸收法除 O_2 , $2\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$

19-4.2 定量分析方法

极谱定量分析方法很多, 有绝对量法, 增量法和工作曲线法等。对于分析大批的同一类的试样时, 以工作曲线法较为方便, 故本节主要介绍工作曲线法。

先配制一系列标准溶液, 再用相同的毛细管、温度、和外加电压测定各溶液的扩散电流, 绘制扩散电流—浓度曲线或波高—浓度曲线。未知溶液的分析在同一工作条件下进行。所指工作条件指温度、毛细管特性 m 与 t 的数值、支持电介质溶液的浓度、仪器灵敏度、阻抑等等。假若工作曲线不通过零点, 表示有残余电流或者试剂中含有被测元素, 应当作空白试验进行修正或者将试剂纯化。

具体例子可见极谱法测定铜 (详见 11-4.2.2 节)。

参 考 文 献

- [1] 地质部华东地质局化验室化学分析方法试验报告“用火焰光度法测定钾与钠” (第一卷 2 期) 1955, p57—67。
- [2] 《土壤理化分析法》中国科学院南京土壤研究所, 上海科技出版社, 1978年p.50。
- [3] J. E. Allan, Spectrochim. Acta, 17, 467 (1961), The use of organic solvents in atomic absorption Spectrophotometry.

附 录

附表 1 国际原子量表 (1979年)

元 素	原 子 量	元 素	原 子 量	元 素	原 子 量
Ag 银	107.868	H 氢	1.0079	Rb 铷	85.4678
Al 铝	26.98154	He 氦	4.00260	Rh 铑	102.9055
Ar 氩	39.948	Hg 汞	200.59	Rn 氡	(222)
As 砷	74.9216	I 碘	126.9045	Ru 钌	101.07
Au 金	196.9665	In 铟	114.82	S 硫	32.06
B 硼	10.81	K 钾	39.098	Sb 锑	121.75
Ba 钡	137.33	Kr 氪	83.80	Sc 钪	44.9559
Be 铍	9.01218	La 镧	138.9055	Se 硒	78.96
Bi 铋	208.9804	Li 锂	6.941	Si 硅	28.0855
Br 溴	79.904	Mg 镁	24.305	Sn 锡	118.69
C 碳	12.011	Mn 锰	54.9380	Sr 锶	87.62
Ca 钙	40.08	Mo 钼	95.94	Te 碲	127.60
Cd 镉	112.41	N 氮	14.0067	Th 钍	232.0381
Ce 铈	140.12	Na 钠	22.98977	Ti 钛	47.90
Cl 氯	35.453	Ne 氖	20.179	Tl 铊	204.37
Co 钴	58.9332	Ni 镍	58.70	U 铀	238.029
Cr 铬	51.996	O 氧	15.9994	V 钒	50.9415
Cs 铯	132.9054	Os 锇	190.2	W 钨	183.85
Cu 铜	63.546	P 磷	30.97376	Xe 氙	131.29
F 氟	18.998403	Pb 铅	207.2	Zn 锌	65.38
Fe 铁	55.847	Pd 钯	106.4	Zr 锆	91.22
Ga 镓	69.72	Pt 铂	195.09		
Ge 锗	72.59	Ra 镭	226.0254		

附表2 纯水制备用的几种国产离子交换树脂①

树脂分类	强酸性	弱酸性	强碱性		弱碱性	
全名称	强酸性苯乙烯系阳离子交换树脂	弱酸性丙烯酸系阳离子交换树脂	强碱性季铵Ⅰ型阴离子交换树脂		弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂	弱碱性环氧系阴离子交换树脂
型 号	001×7	112	201×7	201×4	303×2	331
曾用牌号(及生产单位②)	732(上海、无锡、沈阳、长春、丹东等); 强酸1(南开等); 强酸1×7(北京); 010*(宜宾)	724(上海); 101(南开)	717*(上海、无锡、沈阳、长春、丹东等); 强碱201*(南开等); 214*(宜宾)	711(上海、沈阳、长春、丹东)	704*(上海)	701*(上海)
活性基团	$-\text{SO}_3^-$	$-\text{COO}^-$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$	$-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	$-\text{NH}_2$ $=\text{NH}$	$-\text{NH}_2$ $=\text{NH}$ $\equiv \text{N}$ $\equiv \text{N}=\text{N}$
含水量(%)③	45—55	≤65	40—50	50—60	45—55	58—68
出厂离子型式	Na^+	H^+	Cl^-	Cl^-	Cl^-	OH^-
外 观	淡黄色至褐色球状颗粒	乳白色球状颗粒	淡黄色至金黄色球状颗粒	淡黄色至金黄色球状颗粒	淡黄色球状颗粒	金黄至琥珀色球状颗粒
粒 度	0.3—1.2mm ≥95%	20—50目 ≥80%	0.3—1.2mm ≥95%	0.3—1.2mm ≥90%	0.3—1.2mm ≥95%	10—50目 ≥90%
湿真比重 (20℃, g/ml)④	1.23—1.28		1.06—1.11	1.04—1.08	1.04—1.08	1.05—1.09
湿视比重 (20℃, g/ml)⑤	0.75—0.85		0.65—0.75	0.65—0.75	0.65—0.75	0.60—0.75
转型膨胀率⑥	$\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$, +10%		$\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$, +17%			$\text{Cl}^- \rightarrow \text{OH}^-$, +20%
耐磨率(%) ≥	一级品93.0 二级品88.0		一级品95 二级品90			90
允许温度(℃)	钠型<120 氢型<100	<90	<60	氯型<70 氢氧型<50	<90	<80
全交换容量⑦ (me/g干树脂)	(钠型) 一级品 4.2 二级品 4.0	9	(氯型) 一级品 3.0 二级品 2.8	3.5	5	9
允许pH值范围	1—14		0—12	0—12	0—9	0—9
工作交换容量⑧ (me/g湿树脂)	1.5—1.8		0.3—1.0	0.35—0.45	0.6—1.0	0.7—1.1
国际对照产品	(美)Amberlite IR-120 Dowex-50 Duolite-20 (英)Zeokarb-225	(美)Amberlite IRC-50 (英)Zeokarb-226 (苏)K5-411Z	(美)Amberlite IRA-400 Dowex-1 (英)De-Acidite FF (日)タイセイオン SA10A神胶801	(美)Amberlite IRA-401	(美)Amberlite IR-45	(美)Duolite A-30B (苏)3A3-10II
国际对照产品	(苏)KY-2 (日)タイセイオン SKIB神胶1					

注:

- ①本表系根据1977年部标准规定型号、名称和第十设计院等编《纯水制备》(1974)整理而成。树脂的形态分凝胶型和大孔型两种。本表所列树脂均为凝胶型。大孔型树脂是在制造过程中人为地制备网孔,以便提高树脂的抗污染和耐使用的性能(适用于海水淡化)。目前国内生产的大孔型树脂也已得到广泛应用,适应了不同水质的要求。
- ②生产单位名称:上海——上海树脂厂;北京——北京化工五厂;南开——南开大学化工厂;无锡——无锡树脂厂;宜宾——宜宾化工厂;沈阳——沈阳有机化工厂;长春——长春树脂厂;丹东——丹东化工三厂。
- ③凝胶型树脂交联网孔内含有一定量的水分。交联度越小,孔隙率越大,含水量也越大。因此,含水量可以间接地反映树脂交联度的大小。
- ④湿真比重是指在水中充分膨胀后树脂颗粒本身的比重。它对交换柱反洗强度的大小以及混合柱再生前分层的好坏很有影响。阳树脂的湿真比重常大于阴树脂。
- ⑤湿视比重是指在水中充分膨胀时(即工作状态)树脂的堆积密度。此值常用以计算交换柱一定体积树脂层所需装填湿树脂的重量。
- ⑥同型号树脂的可交换离子不同时,树脂的膨胀率也不同。一般强酸性树脂由 Na^+ 型转为 H^+ 型,强碱性树脂由 Cl^- 型转为 OH^- 型,其体积都要胀大。因此,在混合柱再生时,可先通入 NaOH ,以增加阳、阴树脂之间湿真比重之差,有利于迅速分层。
- ⑦全交换容量是指干树脂的交换基总数,用毫克当量/克表示,并注明离子型式,因为交换容量与离子型式有关。
- ⑧工作交换容量是指在动态工作状态下的交换容量,其数值随条件因素(例如进水的离子浓度、交换终点的控制指标、树脂层高度、交换速度、树脂的粒度和交换离子的型式等)而异常用毫克当量/毫升表示。

附表3 本书常用符号和代号

(同一符号或代号有几种不同意义时,用分号“;”隔开)

代号或符号	汉语名称或释义	代号或符号	汉语名称或释义
a	活度(有效浓度)	GR	优级纯试剂级
A	吸收值; 安培	h	高度; 小时
Å	埃(10^{-10} 米)	I	光强度; 电流
AR	分析纯试剂级	k	千(10^3); 常数
C	居里(放射单位)	K	常数; 开尔文温度
c	浓度; 常数; 电导; 摄氏温度	kg	千克(旧称公斤)
cc	立方厘米, 厘米 ³ (体积)	l	升(容积, 10^{-3} 米 ³); 长度或厚度
cm	厘米(10^{-2} 米)	L	电导率, 也作EC
CP	化学纯试剂级	LR	化学用试剂级
CV	变异系数	m	毫(10^{-3}); 米(旧称公尺); 重量克分子浓度
d	分(10^{-1}); 比重或密度; 滴(容积, $20 \pm 1d = 1$ 毫升); 偏差; 日	M	体积摩尔浓度(旧称克分子浓度, 克离子浓度)
D	光密度; 密度	me	毫当量
e	电子	mg	毫克(10^{-3} 克)
E	电位; 消光值	mho	姆欧(现已改用S)
EC	电导率; 也作L	min	分
eV	电子伏特	ml	毫升(容积, 10^{-3} 升)
g	克(10^{-3} 千克)	mm	毫米(10^{-3} 米)
G	重量	mol	摩, 摩尔(物质的量)
		μg	毫克(现已改用ng)

(续)

代号或符号	汉语名称或释义	代号或符号	汉语名称或释义
m μ	毫微, 毫微米(现已改用n, nm)	T	滴定度, 透光率, 热力学温度($T = t + 273.15\text{K}$)
n	纳 (10^{-9} , 旧称毫微)	v	体积
N	当量浓度	V	伏特, 体积
ng	纳克 (10^{-9} 克, 旧称毫微克)	w	重量
nm	纳米 (10^{-9} 米, 旧称毫微米)	W	瓦特, 重量
ohm	欧姆	X	多次测定值X的平均值
p或P	压力, 压强	Y	微克(现已改用 μg)
pH	H ⁺ 活度指数, 酸度	δ	离均差
ppb	百分之……, 十亿分之……	μ	微(10^{-6}); 微米(现已改用 μm)
ppm	兆分之……, 百万分之……	μg	微克 (10^{-6} 克, 旧作 μ)
R	电阻	μl	微升 (10^{-6} 升)
rpm	每分钟转数	μm	微米 (10^{-6} 米, 旧作 μ)
s	秒	μS	微西, 微西门子
S	西门子(旧称姆欧, 电导单位, A/V)	S或 σ	标准差
sp	光谱纯试剂级	Σ	总和
t	摄氏温度, 差异显著性系数	Ω	欧姆, 也作ohm
		$\bar{\bar{\bar{f}}}$	标准磨砂塞头或接头

附表4 国际制单位的词冠

(根据国家标准计量局, 1978, 《国际单位制及使用方法》, 表中“旧称”栏系编者附加的)

因 数	词 冠	代 号		旧 称
		汉 语	国 际	
10^{18}	艾可 ¹⁸ (exa)	艾	E	兆兆兆
10^{15}	拍它(peta)	拍	P	千兆兆, 千万亿
10^{12}	太拉(téra)	太	T	兆兆, 万亿, 垓
10^9	吉咖(giga)	吉	G	千兆, 十亿, 京
10^6	兆(méga)	兆	M	百万
10^3	千(kilo)	千	k	
10^2	百(hecto)	百	h	
10^1	十(déca)	十	da	
10^{-1}	分(décl)	分	d	
10^{-2}	厘(centi)	厘	c	
10^{-3}	毫(milli)	毫	m	
10^{-6}	微(micro)	微	μ	
10^{-9}	纳诺(nano)	纳	n	毫微, 纤
10^{-12}	皮可(pico)	皮	p	微微, 沙
10^{-15}	飞母托(femto)	飞	f	毫微微, 尘
10^{-18}	阿托(atto)	阿	a	微微微, 渺

附表5 电阻或电导之温度校正值表(f)

电导 25°C = 电导 $t \times f_t$ 电阻 25°C = $\frac{\text{电阻 } t}{f_t}$

温度($^{\circ}\text{C}$)	校正 值	温度($^{\circ}\text{C}$)	校正 值	温度($^{\circ}\text{C}$)	校正 值	温度($^{\circ}\text{C}$)	校正 值
3.0	1.709	20.0	1.112	25.0	1.000	30.0	0.907
4.0	1.660	20.2	1.107	25.2	0.996	30.2	0.904
5.0	1.613	20.4	1.102	25.4	0.992	30.4	0.901
6.0	1.569	20.6	1.097	25.6	0.988	30.6	0.897
7.0	1.528	20.8	1.092	25.8	0.983	30.8	0.894
8.0	1.488	21.0	1.087	26.0	0.979	31.0	0.890
9.0	1.448	21.2	1.082	26.2	0.975	31.2	0.887
10.0	1.411	21.4	1.078	26.4	0.971	31.4	0.884
11.0	1.376	21.6	1.073	26.6	0.967	31.6	0.880
12.0	1.341	21.8	1.068	26.8	0.964	31.8	0.877
13.0	1.309	22.0	1.064	27.0	0.960	32.0	0.873
14.0	1.277	22.2	1.060	27.2	0.956	32.2	0.870
15.0	1.247	22.4	1.055	27.4	0.953	32.4	0.867
16.0	1.218	22.6	1.051	27.6	0.950	32.6	0.864
17.0	1.189	22.8	1.047	27.8	0.947	32.8	0.861
18.0	1.163	23.0	1.043	28.0	0.943	33.0	0.858
18.2	1.157	23.2	1.038	28.2	0.940	34.0	0.843
18.4	1.152	23.4	1.034	28.4	0.936	35.0	0.829
18.6	1.147	23.6	1.029	28.6	0.932	36.0	0.815
18.8	1.142	23.8	1.025	28.8	0.929	37.0	0.801
19.0	1.136	24.0	1.020	29.0	0.925	38.0	0.788
19.2	1.131	24.2	1.016	29.2	0.921	39.0	0.775
19.4	1.127	24.4	1.012	29.4	0.918	40.0	0.763
19.6	1.122	24.6	1.008	29.6	0.914	41.0	0.750
19.8	1.117	24.8	1.004	29.8	0.911		

摘自《土壤理化分析》p.202.

附表6 二氧化碳比重表(微克³/毫升)

气压(毫米)	742	744.5	747	749	751	753.5	756	758	760	762.5	765	767	769	771	774
温度(°C)															
28	1778	1784	1791	1797	1804	1810	1817	1823	1828	1833	1837	1842	1847	1852	1856
27	1784	1790	1797	1803	1810	1816	1822	1829	1834	1839	1843	1848	1853	1858	1863
26	1791	1797	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1840	1845	1849	1854	1859	1864	1869
25	1797	1803	1810	1816	1823	1829	1836	1842	1847	1852	1856	1861	1866	1871	1876
24	1803	1809	1816	1822	1829	1835	1842	1848	1853	1858	1862	1867	1872	1877	1882
23	1809	1815	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1859	1864	1868	1873	1878	1883	1888
22	1815	1821	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1865	1870	1875	1880	1885	1890	1895
21	1822	1828	1835	1841	1848	1854	1861	1867	1872	1877	1882	1887	1892	1897	1902
20	1828	1834	1841	1847	1854	1860	1867	1873	1878	1883	1888	1893	1898	1903	1908
19	1834	1840	1847	1853	1860	1866	1873	1879	1884	1889	1894	1899	1904	1909	1914
18	1840	1846	1853	1859	1866	1872	1879	1885	1890	1895	1900	1905	1910	1915	1920
17	1846	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1897	1902	1907	1912	1917	1922	1927
16	1853	1860	1866	1873	1879	1886	1892	1898	1903	1908	1913	1918	1923	1928	1933
15	1859	1866	1872	1879	1886	1892	1899	1905	1910	1915	1920	1925	1930	1935	1940
14	1865	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1917	1922	1927	1932	1937	1942	1947
13	1872	1878	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1924	1929	1934	1939	1944	1949	1954
12	1878	1885	1892	1899	1906	1912	1919	1925	1930	1935	1940	1945	1950	1955	1960
11	1885	1892	1899	1906	1913	1919	1926	1932	1937	1942	1947	1952	1957	1962	1967
10	1892	1899	1906	1913	1920	1926	1933	1939	1944	1949	1954	1959	1964	1969	1974

* 微克即千分之一毫克。

附表7 浓酸碱的浓度(近似值)

名 称	比 重	重量(%)	M	N	配1升1N溶液所需毫升数
HCl 盐酸	1.19	37	11.6	11.6	86
HNO ₃ 硝酸	1.42	70	16	16	63
H ₂ SO ₄ 硫酸	1.84	96	18	36	28
HClO ₄ 高氯酸	1.66	70	11.6	11.6	86
H ₃ PO ₄ 磷酸	1.69	85	14.6	44	23
HOAc 乙酸	1.05	99.5	17.4	17.4	58
NH ₃ 氨水	0.90	27	14.3	14.3	70
NaOH 氢氧化钠	1.53	50	19	19	53

附表 8 几种洗涤液的配法

1. 铬酸洗液, 配方不一。例如, 有的是不含 CrO_3 结晶的洗液, 50g 工业用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 100 ml 热水, 冷后, 将 900ml 工业用浓 H_2SO_4 慢慢地注入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 水溶液中。有的是氧化力较强的含有深红色 CrO_3 结晶的洗液, 80g 工业用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 30ml 热水, 冷后, 将 1L 工业用浓 H_2SO_4 慢慢注入此液。
2. 碱性酒精洗液, 工业用酒精与 30% NaOH 或 KOH 溶液等体积混合。
3. 草酸洗液, 5g 草酸溶于 1L 10% H_2SO_4 溶液中。
4. 用 5% HNO_3 溶液作为洗涤剂很有效, 特别适宜于原子吸收光谱分析。

附表 9 常用基准试剂的称量和处理方法

基 准 试 剂 名 称	规 格	标 准 溶 液	克当量重量	处 理 方 法
硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	分析纯 (二级)	标准酸	190.68	含有蔗糖和食盐的饱和水溶液的干燥器内平衡一周
无水碳酸钠(Na_2CO_3)	(二级)	标准碱	52.994	180—200℃, 4—6 小时
苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)	(二级)	标准碱	204.22	105—110℃, 4—6 小时
草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	(二级)	标准碱或高锰酸钾	63.033	室温
草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)	(二级)	高锰酸钾	67.000	150℃, 2—4 小时
重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	(二级)	硫代硫酸钠等还原剂	49.031	130℃, 3—4 小时
氯化钠(NaCl)	(二级)	银盐	58.443	105℃, 4—6 小时
金属锌(Zn)	(二级)	EDTA	32.690	在干燥器中干燥 4—6 小时
金属镁带(Mg)	(二级)	EDTA	12.153	100℃, 1 小时
碳酸钙(CaCO_3)	(二级)	EDTA	50.044	105℃, 2—4 小时

注: 配制标准溶液时, 应根据试剂瓶签上的分子量和纯度准确称量。

附表10 酸碱混合指示剂

指 示 剂 溶 液 的 组 成	变色点 pH	酸 色	碱 色	备 注
1 份 0.1% 溴甲酚绿的酒精溶液, 1 份 0.02% 甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 3.5 \text{ 黄色} \\ \text{pH} = 4.05 \text{ 绿黄} \\ \text{pH} = 4.3 \text{ 浅绿} \end{array} \right.$
0.1g 甲基红和 0.5g 溴甲酚绿, 溶于 100ml 95% 酒精溶液中 (调至 pH 4.6)	4.4—5.4	红	绿	即定氮混合指示剂颜色变化十分明显
4 份 0.1% 甲基红的酒精溶液, 1 份 0.1% 次甲基蓝的酒精溶液混合	5.2—5.6	红紫	绿	即塔施尔指示剂
1 份 0.1% 氯酚红的酒精溶液, 1 份 0.1% 苯胺蓝水溶液	5.8	绿	紫	pH = 5.8 浅紫
1 份 0.1% 溴甲酚绿的酒精溶液, 1 份 0.1% 氯酚红的酒精溶液	6.1	黄绿	蓝紫	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pH} = 5.4 \text{ 蓝绿} \\ \text{pH} = 5.8 \text{ 蓝} \\ \text{pH} = 6.0 \text{ 蓝微带紫} \\ \text{pH} = 6.2 \text{ 蓝紫} \end{array} \right.$

(续)

指示剂溶液的组成	变色点 pH	酸 色	碱 色	备 注
2 份 0.1% 溴百里酚蓝的酒精溶液, 1 份 0.1% 石蕊素水溶液	6.9	紫	蓝	
1 份 0.1% 中性红酒精溶液, 1 份 0.1% 次甲基蓝的酒精溶液	7.0	紫蓝	绿	pH = 7.0 蓝紫
1 份 0.1% 溴百里酚蓝的酒精溶液, 1 份 0.1% 酚红的酒精溶液	7.5	黄	紫	pH = 7.2 暗绿 pH = 7.4 淡紫 pH = 7.6 深紫
1 份 0.1% 甲酚红的酒精溶液, 1 份 0.1% 百里酚蓝的酒精溶液	8.3	黄	紫	pH = 8.2 玫瑰色 pH = 8.4 紫
1 份 0.1% 百里酚蓝的酒精溶液, 3 份 0.1% 酚酞的酒精溶液	9.0	黄	紫	由黄经过绿再到紫
1 份 0.1% 百里酚酞的酒精溶液, 1 份 0.1% 酚酞的酒精溶液 摘自《土壤理化分析》p.539。	9.9	无色	紫	pH = 9.6 玫瑰色 pH = 10 紫

附表11 氧化还原指示剂

名 称	E_h (pH = 0) 伏特	颜色变化		溶 液 浓 度
		氧化形	还原形	
靛蓝—磺酸 (Indigo monosulfonate)	0.26	蓝	无色	0.1% 的水溶液
次甲基蓝 (Methylene blue)	0.36	绿蓝	无色	0.05% 的水溶液
靛酚 (Indophenol (1-naphthol-2-sulfonic acid))	5.4	红	无色	0.02% 的酒精溶液
二苯胺 (Diphenylamine)	0.76	紫	无色	1% 的浓硫酸溶液
二苯胺磺酸 (Diphenylamine sulfonic acid)	0.85	红紫	无色	0.5% 的酒精溶液
耗氧红 A (爱丽亚蓝 A) (Erioglaucin A)	1.0	红	绿	0.1% 的水溶液
耗氧蓝 O (息托倍劳新 O) (Setoglaucin O)	1.06	淡红	黄绿	0.1% 的水溶液
邻苯氨基苯甲酸 (别名 2-羟基代二苯胺) (O—phenylanthranilic acid)	1.08	红紫	无色	0.25g 试剂加入 0.1N 氢氧化钠 12 ml, 加热溶解后, 稀释至 250 ml
邻啡啉 (邻二氮杂菲) (O—phenanthroline)	1.08 (1 M 硫酸)	蓝色	红棕色	1.485g 试剂加 0.695g 硫酸亚铁, 溶于 100 ml 水中
硝基邻二氮杂菲 (Nitro—O—phenanthroline)	1.25	淡蓝	紫红	1.688g 试剂加 0.695g 硫酸亚铁, 溶于 100 ml 水中

摘自《土壤理化分析》p.540。

附表12 络合指示剂

通 用 名 称	化学名称	滴定金属	配 制 方 法	颜色变化	pH值
埃罗黑丁(BT)(Eriochrome black T)	1-(1-羟-2-萘酚偶氮)-2-萘酚-磺酸钠	钙、镁、铜、钡、锌、铅及稀土金属	0.5g 试剂加 1ml 1N 碳酸钠及 30ml 蒸馏水并以异丙醇稀释至 100ml	红—蓝	10
酸性铬蓝 K (Acid chrome blue K) 及 萘酚绿 B (Naphthol green B) 混合指示剂		钙 镁	酸性铬蓝 K 1 份, 萘酚绿 B 2 份, 硫酸钾 100 份混合而成	红—蓝	10 (Ca, Mg) 12 (Ca)
钙黄绿素 (Calcein, Fluorexon)		钙	0.02% 的水溶液, 或 4 份钙黄绿素, 1 份酚酞络合剂, 400 份硝酸钾混合而成	荧光绿→黄橙	12
酚酞络合剂 (Phenol phthalexon Ind)	由 2 分子亚氨基二乙酸与 1 分子甲酚酞及 2 分子甲醛缩合而成	钙、钡、镁	0.1g 试剂溶于 100ml 水中, 加数滴氢氧化铵	玫瑰红→无色	11 (Ba)
紫脲酸铵 (Murexide)	3,3',4-三羟基二苯基脲基甲酸-2-磺酸	钙、铜、镍	0.2g 试剂和 100g 氯化钠的饱和水溶液	黄—红紫 (Cu, Ni) 红—红紫 (Ca)	12
儿茶酚紫 (Pyrocatechin sulfonphthalein Violet)	邻苯二酚紫	镉、镍、铅、锌、铁、铝、铜	0.1% 的水溶液	蓝—黄	8.2
PAN [1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol]	1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚	镉、锌、铜、钡、镍、铝	0.001% 酒精溶液	黄—红紫	
二甲酚橙 (Xylenol orange)		铝	1% 水溶液	红—黄	5.4—5.9
二苯唑啉混合指示剂 (Diphenyl carbazone)	苯胼腙伊氧苯与溴酚蓝混合指示剂	汞离子	0.5g 二苯唑啉, 0.05g 溴酚蓝溶于 100ml 95% 酒精溶液中 (硝酸汞滴定氯离子)	黄—紫	3.3
铬酸钾	K ₂ CrO ₄	银离子	5g 试剂溶于 100ml 水中, (硝酸银滴定氯离子)	黄—橙红	6.5—10.5
水杨酸		铁离子	2% 酒精溶液或固体	红—黄	2
钙红 (钙指示剂) (Calcon)	依来铬蓝黑 R	钙离子	0.2g 试剂与 20g 硫酸钾混合	红—蓝	
PAN—Cu ⁺⁺		铅离子	0.1g PAN 与 1.3g Cu—EDTA 混合溶于 100ml 二恶烷中	红—黄	3

摘自《土壤理化分析》p.541—542。

附表13 不同组成形式的换算因素表

换算前的原来表示形式	换算因数	换算后的表示形式	换算前的原来表示形式	换算因数	换算后的表示形式
CO ₂	0.2729	C	KH ₂ PO ₄	0.5215	P ₂ O ₅
C	3.6641	CO ₂	KH ₂ PO ₄	0.2276	P
有机碳(C)	1.724	有机质	P ₂ O ₅	1.9174	KH ₂ PO ₄
有机质	0.5800	有机碳(C)	P	4.3936	KH ₂ PO ₄
NH ₄ Cl	0.3372	NH ₄	P ₂ O ₅	0.4364	P
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2730	NH ₄	P	2.2913	P ₂ O ₅
NH ₄	2.9654	NH ₄ Cl	KH ₂ PO ₄	0.6979	PO ₄
NH ₄	3.6626	(NH ₄) ₂ SO ₄	PO ₄	1.4329	KH ₂ PO ₄
NH ₄ Cl	0.2619	N	P	3.0662	PO ₄
(NH ₄) ₂ SO ₄	0.2120	N	PO ₄	0.7473	P ₂ O ₅
N	3.8190	NH ₄ Cl	PO ₄	0.3261	P
N	4.7168	(NH ₄) ₂ SO ₄	P ₂ O ₅	1.3381	PO ₄
KNO ₃	0.6133	NO ₃	KCl	0.5244	K
NO ₃	1.6306	KNO ₃	KCl	0.6318	K ₂ O
KNO ₃	0.1385	N	K ₂ SO ₄	0.4467	K
N	7.2182	KNO ₃	K ₂ SO ₄	0.5406	K ₂ O
NaNO ₃	0.6668	NO ₃	K	1.9068	KCl
NO ₃	1.4997	NaNO ₃	K ₂ O	1.5829	KCl
NaNO ₃	0.2030	N	K	2.2284	K ₂ SO ₄
N	4.9259	NaNO ₃	K ₂ O	1.8499	K ₂ SO ₄
N	1.2878	NH ₄	K	1.2046	K ₂ O
N	1.2159	NH ₄	K ₂ O	0.8301	K
N	4.4268	NO ₃	K(B(C ₆ H ₅) ₄)	0.1091	K
N	3.2846	NO ₃	K(B(C ₆ H ₅) ₄)	0.1314	K ₂ O
NH ₄	0.7765	N	K	9.1644	K(B(C ₆ H ₅) ₄)
NH ₄	0.8225	N	K ₂ O	7.6078	K(B(C ₆ H ₅) ₄)
NO ₃	0.2259	N			
NO ₃	0.3044	N	NaCl	0.3934	Na
NO ₃	0.7420	NO ₃	NaCl	0.5303	Na ₂ O
NO ₃	0.2909	NH ₄	Na	2.5421	NaCl
NO ₃	1.3478	NO ₃	Na ₂ O	1.8859	NaCl
NH ₄	3.4374	NO ₃	Na	1.3480	Na ₂ O

(续)

换算前的原来表示形式	换算因数	换算后的表示形式	换算前的原来表示形式	换算因数	换算后的表示形式
Na ₂ O	0.7419	Na	CaCO ₃	0.4397	CO ₂
Na ₂ SO ₄	0.3237	Na	CO ₂	2.2742	CaCO ₃
Na	3.0891	Na ₂ SO ₄	Mg	1.6583	MgO
Na ₂ SO ₄	0.4364	Na ₂ O	MgO	0.6030	Mg
Na ₂ O	2.2917	Na ₂ SO ₄			
NaCl	0.6066	Cl	Fe	1.4297	Fe ₂ O ₃
KCl	0.4756	Cl	Fe ₂ O ₃	0.6994	Fe
Cl	1.6485	NaCl			
Cl	2.1028	KCl	Ti	1.6680	TiO ₂
Cl	4.7915	AgNO ₃	TiO ₂	0.5995	Ti
AgNO ₃	0.2087	Cl			
K ₂ SO ₄	0.5513	SO ₄	Al ₂ O ₃	0.5292	Al
SO ₄	1.8141	K ₂ SO ₄	Al	1.8895	Al ₂ O ₃
SO ₄	2.4298	BaSO ₄	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.1118	Al
BaSO ₄	0.4116	SO ₄	AlCl ₃ ·6H ₂ O	0.2112	Al ₂ O ₃
BaSO ₄	0.7377	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Al	8.9454	AlCl ₃ ·6H ₂ O
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1.3556	BaSO ₄	Al ₂ O ₃	4.7343	AlCl ₃ ·6H ₂ O
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.5579	SO ₄			
SO ₄	1.7923	CaSO ₄ ·2H ₂ O	Mn	1.2912	MnO
SO ₄	0.3338	S	MnO	0.7745	Mn
S	2.4971	SO ₄			
SO ₄	0.4005	S	Si	2.1393	SiO ₂
			SiO ₂	0.4674	Si
CaCO ₃	0.4004	Ca	KMnO ₄	2.1198	Na ₂ C ₂ O ₄
CaCO ₃	0.5603	CaO	Na ₂ C ₂ O ₄	0.4717	KMnO ₄
Ca	1.3992	CaO	KIO ₃	0.9353	SO ₂
CaO	0.7146	Ca	SO ₂	1.0692	KIO ₃
Ca	2.4973	CaCO ₃	Na ₂ S ₂ O ₄ ·7H ₂ O	0.1506	KIO ₃
CaO	1.7848	CaCO ₃	KIO ₃	6.6403	Na ₂ S ₂ O ₄ ·7H ₂ O
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.2328	Ca	K ₂ Cr ₂ O ₇	5.7963	Na ₂ S ₂ O ₄ ·7H ₂ O
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.3257	CaO	Na ₂ S ₂ O ₄ ·7H ₂ O	0.1725	K ₂ Cr ₂ O ₇
Ca	4.2956	CaSO ₄ ·2H ₂ O	KMnO ₄	8.7960	FeSO ₄ ·7H ₂ O
CaO	3.0701	CaSO ₄ ·2H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.1137	KMnO ₄
			FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.1764	K ₂ Cr ₂ O ₇
			K ₂ Cr ₂ O ₇	5.6700	FeSO ₄ ·7H ₂ O

摘自《土壤理化分析》p.545—548。

附表14 毫克数、毫克当量数、百万分数及每亩斤数换算表

成 分	毫克当量数换算成毫克数的计算式	毫克数换算成毫克当量数时的计算式	每百克土壤中的毫克当量数换算成每亩耕层土壤(30万斤)中斤数的计算式	百万分数(ppm)换算成每亩耕层土壤(30万斤)中斤数的计算式	百万分数(ppm)换算成每百克土壤中毫克当量数的计算式
Ca	毫克当量数 $\times 20.04$	毫克数 $\times 0.04990$	每百克干土的毫克当量数 $\times 60.12$		百万分数 $\times 0.00499$
Mg	毫克当量数 $\times 12.15$	毫克数 $\times 0.08231$	每百克干土的毫克当量数 $\times 36.45$		百万分数 $\times 0.00823$
K	毫克当量数 $\times 39.10$	毫克数 $\times 0.02558$	每百克干土的毫克当量数 $\times 117.30$		百万分数 $\times 0.00256$
Na	毫克当量数 $\times 22.99$	毫克数 $\times 0.04351$	每百克干土的毫克当量数 $\times 68.97$		百万分数 $\times 0.00435$
NH ₄	毫克当量数 $\times 18.04$	毫克数 $\times 0.05543$	每百克干土的毫克当量数 $\times 54.12$	土壤的百万分数 (ppm) $\times 0.3$	百万分数 $\times 0.00554$
Al	毫克当量数 $\times 8.99$	毫克数 $\times 0.11124$	每百克干土的毫克当量数 $\times 28.97$		百万分数 $\times 0.01112$
Fe	毫克当量数 $\times 55.85$	毫克数 $\times 0.01794$	每百克干土的毫克当量数 $\times 167.55$		百万分数 $\times 0.00179$
NO ₃	毫克当量数 $\times 62.00$	毫克数 $\times 0.01613$	每百克干土的毫克当量数 $\times 186.00$		百万分数 $\times 0.00161$
Cl	毫克当量数 $\times 35.45$	毫克数 $\times 0.02829$	每百克干土的毫克当量数 $\times 106.35$		百万分数 $\times 0.00283$
CO ₃	毫克当量数 $\times 30.00$	毫克数 $\times 0.03333$	每百克干土的毫克当量数 $\times 90.00$		百万分数 $\times 0.00333$
HCO ₃	毫克当量数 $\times 61.02$	毫克数 $\times 0.01638$	每百克干土的毫克当量数 $\times 183.06$		百万分数 $\times 0.00164$
PO ₄	毫克当量数 $\times 31.66$	毫克数 $\times 0.03159$	每百克干土的毫克当量数 $\times 94.98$		百万分数 $\times 0.00316$
SO ₄	毫克当量数 $\times 48.03$	毫克数 $\times 0.02082$	每百克干土的毫克当量数 $\times 144.09$		百万分数 $\times 0.00208$

摘自《土壤理化分析》p.549.

附表15 作物营养诊断的采样方法

生 育 期	采 样 部 位	采样植株数
大 田 作 物		
谷类 (包括水稻)		
1) 苗期 (小于30cm) 或 2) 抽穗以前 抽穗以后不再采样	全部地上部分 最上4张叶片	50—100
玉 米		
1) 苗期 (小于30cm) 或 2) 抽穗以前 或 3) 从抽穗到吐丝	全部地上部分 轮生叶下充分发育的叶片 穗位叶 (或其上下紧挨的叶) 中部 1/3 的叶片	20—30 15—25 15—25
高 粱		
抽穗前或抽穗时	顶部第二叶片	15—25
棉 花		
初花或初花前, 或现第一批蕾时	主茎最新的成熟叶片 (倒5叶)	30—40
大豆或其他豆类		
1) 苗期 (小于30cm) 或 2) 始花前或始花后 开始结荚以后不再采样	全部地上部分 顶部充分发育的2或3张叶片	20—30 20—30
花 生		
花期以前或花期时	主茎基部第四片成熟叶, 包括叶柄	40—50
苜 蓿		
1/10花期或以前	植株顶部以下1/3左右的成熟叶片 三叶草和其它豆科饲料	40—50
开花以前	主茎顶部以下1/3左右新成熟叶片 干草、牧草或饲料用草	40—50
穗头露出以前或在饲料质量最好的 适宜时期	最上部4张叶片	40—50
烟 草		
开花以前	最上部充分发育的叶	8—12
甜 菜		
生长中期	中心幼叶与外边最老轮生叶之间正中的充分展开 和成熟的叶片	30—40
甘 蔗		
生长4个月时	顶部第三或第四张叶片, 切取中部20cm一段, 并去中脉	15—25
蔬 菜 作 物		
球菜作物 (大白菜、甘蓝球等)		
1) 结球以前 或 2) 结球时	轮生叶中心最先成熟的叶 外包叶的中脉	10—20 10—20
叶菜作物 (菠菜、生菜等)		
生长中期	最近成熟的叶	35—55

(续)

生 育 期	采 样 部 位	采样植株数
	芹 菜	
生长中期(30—38cm)	最近成熟的叶柄	15—30
	马 铃 薯	
早花以前或早花时	选主茎顶端第三到第六的一张叶, 包括叶柄	20—30
	根菜作物 (胡萝卜、洋葱、甜菜等)	
根或球膨大以前	中心成熟的叶	20—30
	番茄 (大田)	
早花期或以前	顶端第三或第四叶片	20—25
	番茄 (温室)	
坐果时或以前	1. 幼株: 邻近第二和第三簇处的叶片 2. 老株: 第四到第六簇处的叶片	20—25 20—25
	豌 豆	
始花前或始花时	顶部第三节处的叶片或叶柄	30—60
	豆 类	
1) 苗期 (小于30cm) 或 2) 始花前或始花时	全部地上部分 顶部充分发育的 2 或 3 张叶片	20—30 20—30
	瓜类 (西瓜、黄瓜、甜瓜)	
生长早期坐果以前	主茎基部附近的成熟叶	20—30
	水 果 和 干 果	
	桃、李、杏、樱桃、梨、苹果	
生长中期	当年生枝基部附近或短枝的叶, 包括叶柄	50—100
	葡 萄	
终花期	果穗附近数叶的叶柄	60—100
	草 莓	
生长中期	最新充分展开的成熟叶片	50—75
	橙	
生长中期	非果枝 (有人也用载果枝) 上 4—7 月龄的, 春发叶, 包括叶柄	20—30
	柠 檬	
生长中期 开花后 6—8 星期	非果枝中部新发的成熟叶, 包括叶柄 成熟枝中部叶的中部小叶	20—30 30—35

摘自Walsh, L.M等, 1973, Soil Testing and Plant Analysis, 254—256.

参阅Chapman, H.D. 1973, Diagnostic Criteria for Plants and Soils. 738—744.

附表16 作物营养诊断组织分析全氮、磷、钾、钙、镁的参考指标

(全 N、P、K、Ca、Mg%, 干基)

有 * 号的是临界浓度

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量
冬 小 麦						
拔 节 期	地上部分	N			3.00	
	地上部分	P			0.26	
	地上部分	K			2.49	
	地上部分	Ca			0.50	
抽 穗 期	地上部分 (大麦相同)	N	<1.25	1.25—1.75	1.75—3.00	>3.00
	地上部分	P	<0.15	0.15—0.19	0.20—0.50	>0.50
	地上部分	K	<1.25	1.25—1.49	1.50—3.00	>3.00
	地上部分	Ca		<0.20	0.20—0.50	>0.50
收 获 后	地上部分	Mg		<0.15	0.15—0.50	>0.50
	籽粒	P		0.15	0.40	0.54
	秸秆	P		0.03	0.08	0.17
	秸秆	K		<0.56		
春 小 麦						
扬 花 期	上部4张叶片	N	1.5—2.0	2.0—2.5	2.6—3.0	3.0—3.3
		P			0.23—0.26	
		K			2.32—2.49	
大 麦						
分 蘖 期	完全发育的健壮叶	P		0.17	0.27	
成 熟 期	茎和叶	K			1.01*	
收 获 后	秸秆	N	0.40	0.80*		
	秸秆	P		0.04	0.12	0.56
	籽粒	P		0.15	0.41	0.62
荞 麦						
开 花 期	地上部位	P		0.26	0.54	1.02
收 获 后	秸秆	P		0.03	0.21	0.45
	籽粒	P		0.24	0.33	0.38
玉 米						
三、四叶期	地上部分	N			3.5—5.0	
	地上部分	P			0.4—0.8	
	地上部分	K			3.5—5.0	

(续)

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量
抽 穗 期	地上部分	Ca			0.9—1.6	
	地上部分	Mg			0.3—0.8	
	穗位叶	N			3.00*	
		P			0.25*	
		K			1.90*	
吐 丝 期		Ca			0.40*	
		Mg			0.25*	
	穗位叶	N		1.1	2.7—3.5	
	穗位叶	P	<0.15	0.16—0.24	0.25—0.40	0.41—0.50
	穗位叶	K		<1.5	1.7—2.5	
成 熟 期	穗位叶	Ca			0.4—1.0	
	穗位叶	Mg			0.2—0.4	
	叶	P		0.05	0.12—0.23	
	秆	P		0.04	0.15—0.42	
	籽粒	P		0.23	0.43—0.80	
	籽粒	N			1.0—2.5	
	籽粒	P			0.2—0.6	
	籽粒	K			0.2—0.4	
	籽粒	C			0.01—0.02	
	籽粒	Mg			0.09—0.20	

高 粱

种植后约 1 个月	地上部分	N			3.5—4.0	
	地上部分	P			0.3—0.6	
	地上部分	K			3.0—4.5	
	地上部分	Ca			0.9—1.3	
	地上部分	Mg			0.35—0.50	
开 花 期 (种后 2 个月)	穗下第三叶	N			3.3—4.0	
	穗下第三叶	P			0.2—0.35	
	穗下第三叶	K			1.4—1.7	
	穗下第三叶	Ca			0.8—0.6	
	穗下第三叶	Mg			0.2—0.5	

(续)

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量
乳 熟 期 (种后3个月)	穗下第三叶	N			3.0—4.0	
	穗下第三叶	P			0.15—0.25	
	穗下第三叶	K			1.0—1.5	
	穗下第三叶	Ca			0.2—0.6	
	穗下第三叶	Mg			0.1—0.5	
谷 子						
扬 花 期	地上部分	Ca	0.26		0.51—1.08	
收 获 后	饲料用干草	P		0.09	0.22	0.62
水 稻						
分蘖期(浙江)	成长的叶片	N		2.5*	3.9—4.8	
	成长的叶片	P		0.1*		
	成长的叶片	K		1.0*		
分蘖期(北京)	成长的叶鞘	P			0.20	
分 蘖 中 期	最近充分展开的一叶片	N		3.81—5.06 (平均4.52)		
	最近充分展开的一叶片	P		0.14—0.27 (平均0.20)		
	最近充分展开的一叶片	K		1.52—2.69 (平均2.26)		
	最近充分展开的一叶片	Ca		0.16—0.39 (平均0.28)		
	最近充分展开的一叶片	Mg		0.12—0.21 (平均0.14)		
幼穗形成期 (浙江)	茎叶	K		1.2—2.0		
幼穗分化期	最近充分展开的一叶片	N		2.85—4.20 (平均3.44)		
	最近充分展开的一叶片	P		0.18—0.29 (平均0.25)		
	最近充分展开的一叶片	K		1.17—2.53 (平均1.84)		
	最近充分展开的一叶片	Ca		0.19—0.39 (平均0.28)		
	最近充分展开的一叶片	Mg		0.16—0.39 (平均0.19)		
成 熟 期	秸秆	P	0.02		0.04—0.06	
	秸秆	K	1.08		2.33	

(续)

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量
棉 花						
一 蕾期(北京) 早 花 期 盛 花 期 铃 期 收 获 后	最近充分发育的一叶片	N			3.00—4.30	
		P			0.30—0.65	
		K			0.90—1.95	
		Ca			1.90—3.50	
		Mg			0.30—0.75	
	叶	P	0.28		0.35	
	秆	P			0.18	
	地上部分	Ca	0.82—1.02		2.20	
	新成长的叶	K	0.59—0.82		1.03—1.30	
	带果铃嫩枝上的叶片	N			3.50—4.00	
	带果铃嫩枝上的叶片	K			1.35	
	种子	P	0.48		0.75	1.79
	纤维	P	0.03		0.05	0.12
	桃壳	P	0.07		0.10	0.21

马 铃 薯

栽后40—45天	顶部第五节处叶片	N	6.00		6.00—7.50	
	顶部第五节处叶片	P		<0.40*	>0.40	
	顶部第五节处叶片	K	2.50—4.50	4.50*	>4.50	
栽 后 50 天	第一枝条基部第四叶	Ca			2.36	
	第一枝条基部第四叶	Mg			0.69	
栽 后 60 天		N		3.76	6.33	
73 天		N		3.43	4.89	
88 天		N		2.87	3.00	
收 获 后	块茎	P		0.11	0.25	0.49
	块茎	Mg	0.12		0.13	

甘 薯

生 长 中 期	成长叶	N			3.2—4.2	
	成长叶	P			0.2—0.3	
	成长叶	K			2.9—4.3	
	成长叶	Ca			0.73—0.95	
	成长叶	Mg			0.4—0.8	

(续)

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量
收 获 后	块根	P		0.06	0.12	0.22
	块根	Mg			0.06	

大 豆

开 花 期	叶	P	0.19	0.22	0.26—0.27	
开花后 (顶部有嫩荚, 基部有长荚时)	上部叶	P			0.59	
	上部叶	K			2.95	
结 荚 前	上部充分发育的几片叶, 去叶柄	N			4.26—5.50	
	上部充分发育的几片叶, 去叶柄	P			0.26—0.50	
	上部充分发育的几片叶, 去叶柄	K			1.71—2.50	
	上部充分发育的几片叶, 去叶柄	Ca			0.36—2.00	
	上部充分发育的几片叶, 去叶柄	Mg			0.26—1.00	

花 生

扎 针 初 期 (出苗后10—12周)	上部茎及叶	N			3.50—4.50	
	上部茎及叶	P			0.20—0.35	
	上部茎及叶	K			1.70—3.00	
	上部茎及叶	Ca			1.25—1.75	
	上部茎及叶	Mg			0.30—0.80	
扎 针 期	主茎第一叶	K			1.30*	

苜 蓿

—	顶部15cm	N	4.0	4—5	4.5—5.0	5—7
	顶部15cm	P	<0.20	0.21—0.25	0.26—0.70	0.7—1.0
	顶部15cm	K	<1.8	1.8—2.4	2.5—3.8	3.9—4.8
	顶部15cm	Ca	0.25	0.25—0.50	0.5—3.0	3.0—4.0
	顶部15cm	Mg	0.2	0.2—0.3	0.3—1.0	1.0—2.0
	茎	K	0.48—0.94		1.5	
1/10开花时	茎和叶	P	0.11		0.35	

红 三 叶 草

—	叶	P	0.15	0.15—0.25	0.25—0.32	
	叶	K	1.25	1.25—1.70	1.71—2.50	

(续)

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量
烟 草						
开 花 期	叶	P			0.24	
	秆	P			0.20	
甜 菜						
种后4—8周 2/3生长期 —	叶片及叶柄	P	0.11—0.17		0.27	
	新成长充分发育的叶片	N		3.08	3.63—4.00	
	新成长的叶柄	NO ₃ —N	0	0.10	0.035—3.50	3.50
	新成长的叶片(Na<1.5%)	K	0.4—0.5	1.0*	1.0—6.0	
	新成长的叶柄(Na<1.5%)	K	0.5—2.0		2.5—9.0	
	新成长的叶片	Ca	0.1—0.4	0.50*	0.4—1.5	
	新成长的叶柄	Ca	0.04—0.10	0.10*	0.2—2.5	
	新成长的叶片	Mg	0.026—0.05		0.1—2.5	
	新成长的叶柄	Mg	0.01—0.03		0.1—0.7	
	收 获 后	叶	P		0.12	0.16
块根		P		0.05	0.10	0.33
甘 蔗						
—	顶部向下第三至六叶片	N	1.0—1.5	1.0*	1.5—2.7	
	顶部向下第八至十节间	N	<0.2	0.25*	0.25—0.6	
	顶部向下第三至六叶鞘	P	0.02—0.05	0.08*	0.05—0.2	
	顶部向下第八至十节间	P	0.01—0.03	0.04*	0.04—0.2	
	顶部向下第三至六叶鞘	K	0.3—1.5	2.25*	2.25—6.0	
	顶部向下第八至十节间	K	0.3—0.8	1.0*	1.0—2.0	
	顶部向下第三至六叶鞘	Ca	0.02—0.1	0.15*	0.1—2.0	
	顶部向下第八至十节间	Ca	0.02—0.05	0.06*	0.05—2.0	
	顶部向下第三至六叶鞘	Mg	<0.1	0.1*	0.15—1.0	
	顶部向下第八至十节间	Mg	<0.05	0.05*	0.10—1.0	
桃						
—	叶片	N			3.87(标准值)	
	叶片	P			0.26(标准值)	
	叶片	K			1.68(标准值)	
	叶片	Ca			2.12(标准值)	
	叶片	Mg			0.67(标准值)	

(续)

采 样 期	采 样 部 位	元 素	养 分 浓 度 水 平			
			缺 乏	低 量	足 量	高 量

梨、苹果

—	叶片	N		2.04	2.83(标准值)	
	叶片	P		0.11—0.14	0.23(标准值)	
	叶片	K	<0.50		1.53(标准值)	
	叶片	Ca			1.40(标准值)	
	叶片	Mg			0.41(标准值)	

葡 萄

—	叶柄	N			0.82(标准值)	
	叶柄	P			0.2—0.4	
	叶柄	K			1.4—2.0	
	叶片	N			2.0	
	叶片	P			0.20(标准值)	
	叶片	K			2.01(标准值)	
	叶片	Ca			1.75(标准值)	
	叶片	Mg			0.44(标准值)	

橙

—	果枝上10月龄的春发叶	N	1.3—1.6	1.6—1.8	1.8—2.4	2.4—2.6
	果枝上10月龄的春发叶	P		<0.08	0.09—0.11	0.11—0.14
	果枝上10月龄的春发叶	K	<0.4	0.4—0.5	0.5—1.5	1.5—2.2
	果枝上10月龄的春发叶	Ca	<2.5	3.0	3.0—5.5	5.5
	果枝上10月龄的春发叶	Mg	0.05—0.15	0.16—0.20	0.28—0.6	0.7—1.0

柠 檬

—	非果枝上的春发叶	N		2.07—2.25	2.09—2.50	
	新成长的叶	P	0.10—0.11		0.11—0.23	0.23—0.29
	非果枝上的春发叶	K			1.91	
	成长叶	Mg	0.083		0.233	

摘自Walsh, L.M.等1973, Soil Testing and Plant Analysis, Chapman, H.D. 1973, Diagnostic Criteria for Plants and Soils, 北京农大和浙江农大实验记录。

附表17 氮磷钾含量规定的标准

氮 肥						
名 称	含氮量%以上	水分%以下	游 离 酸 (H ₂ SO ₄)%以下	等级	生产国	备 注
氨 水	20.0			1	国 产	以含NH ₃ %计算HG1—88—64
	18.0			2	国 产	以含NH ₃ %计算HG1—88—64
	15.0			3	国 产	
硫 酸 铵	21.0	0.1	0.05	1	国 产	以干基计GB—535—65
	20.8	1.0	0.2	2	国 产	以干基计GB—535—65
	20.6	2.0	0.3	3	国 产	以干基计GB—535—65
	21.0	0.5	0.05		日 本	
	21.0	0.5	0.03		西 德	
硝 酸 铵	34.8	1.0	0.02	1	国 产	以干基计HG1—550—77
	34.4	2.0	0.02	2	国 产	以干基计
	33.6	0.6			罗马尼亚	
	34.0	1.2			朝 鲜	
氰 化 铵	25.3	1.0			国 产	以干基计
	25.0				日 本	
碳酸氢铵	16.8	5		1	国 产	湿基计
	16.5	6.5		2	国 产	湿基计 HG1—391—81
尿 素	46	0.5			日 本	
氰氨基化钙	20—21				国 产	
	21.0				日 本	

磷 肥

名 称	含 磷 量 (P ₂ O ₅)%以上	水分%以下	游 离 酸 (P ₂ O ₅)%以下	等级	生产国	备 注
过磷酸钙	20	8	3.5	特级品	国 产	HG1—392—66
	18	10	4	1	国 产	
	16	12	4.5	2	国 产	
	14	14	5.0	3	国 产	
	12	16	5.0	4	国 产	
	18(水溶)	10	4		日 本	

(续)

磷 肥						
名 称	含 磷 量 (P_2O_5)%以上	水分%以下	游 离 酸 (P_2O_5)%以下	等级	生产国	备 注
过 磷 酸 钙	16.5(水溶) 18	5 12.5	1.5—2 4		法 国	
钙 镁 磷 肥	18	0.5		1	国 产	HG1—294—81 均以有效磷为指标
	16	0.5		2	国 产	
	14	0.5		3	国 产	
	12	0.5		4	国 产	
钾 肥						
名 称	钾 含 量 (K_2O)%以上	水分%以下	杂质%以下	等级	生产国	备 注
硫 酸 钾	50	1	Cl1.5		法 国	Tyler mosh
氯 化 钾	60	0.5			加 拿 大	
氯 化 钾	62	0.1	NaCl1		加 拿 大	Tyler mesh

附表18 各种磷矿粉含磷

磷 矿 粉 产 地	全 磷 (P_2O_5 %)	有效磷 (2%柠檬酸 溶性 P_2O_5 %)	枸 溶 率 (有效磷占全磷%)	磷 素 可 给 性
贵 州 开 阳	35.98	8.41	23.4	高
贵 州 遵 义	38.66	4.68	12.1	低
云 南 昆 阳	38.10	7.96	20.9	高
广 西 玉 林	29.09	5.61	19.3	中
广 东 海 南	17.73	3.97	22.4	高
湖 南 石 门	32.48	1.68	5.17	极低
湖 北 襄 阳	32.44	5.22	16.10	中
湖 北 黄 海	24.58	2.75	11.20	低
江 苏 锦 屏	35.78	1.21	3.40	极低
安 徽 凤 台	22.41	5.62	25.10	高
河 南 信 阳	25.52	4.41	17.30	中
四 川 峨 嵋	29.10	7.12	24.50	高
内 蒙 贺 兰	18.84	4.29	22.80	高
摩 洛 哥	32.06	11.02	34.40	极高
突 尼 斯	23—30	—	—	—
埃 及	29—32	—	—	—
撒 哈 拉	30—34	—	—	—
辽 宁 罗 屯	10.02	2.67	26.70	高

摘自“中国科学院南京土壤研究所”资料, 1964年9月。

附表19 元素的电离电位、分析线波长、激发能和灵敏度

被测元素		电离电位 (V)	波 长 (nm)	激发能 (eV)	火焰发射 (光度) 法			原 子 吸 收 法		
名称	符号				火焰类型	灵敏度	备 注	火焰类型	灵敏度	备 注
硅	Si	8.12	251.6	4.95				B	1.2	H
铁	Fe	7.83	248.3					A (或 B)	0.15	H
			372.0	3.32	E	2.5				
铝	Al	5.98	309.3	4.02				B (或 E)	1.1	
			396.2	3.13	E	0.4	n			
钛	Ti	6.81	364.3					B	1.4	
			518		D	10				
钙	Ca	6.09	422.7	2.92	E	0.02		B (或 A)	0.03	M
	Cd	8.96	228.8	5.41	D	10		A	0.03	
			326.1	3.80	C	0.5				
			466		D	0.05	n			
镁	Mg	7.61	285.2	4.34	E	1.0		A (或 B)	0.008	
锰	Mn	7.41	279.5	4.42				A (或 B)	0.08	
			403.3	3.06	E	0.1				
钾	K	4.818	766.5	1.61	D	0.02		A (或 F, J)	0.1	G
镉	La	5.6	550.1					B	30	
			392.8					B		
			560		E	0.6				
锂	Li	5.363	670.8	1.84	E	0.067		A (或 F, J)	0.07	
			331.2					B	15	
钠	Na	5.12	589.0	2.10	D	0.001		A (或 F, J)	0.04	
硼	B	8.257	249.7	4.96				B	35	
			518		E	3	n			
钼	Mo	7.35	313.3	3.96				A (或 B)	1	
			390.3	3.17	K	10				
铜	Cu	7.68	324.7	3.82	E	0.6		A	0.1	
钴	Co	7.81	240.7					A	0.1	H
			345.4	4.02	E	3.4				
铬	Cr	6.74	357.9					A (或 B)	0.15	
			452.4	2.91	E	5				
锌	Zn	9.36	213.9	5.8						
锆	Zr	6.92	360.1	3.39						

注: 1. 火焰类型

- A, 空气—乙炔焰 B, 氧化亚氮—乙炔焰
C, 空气—氢焰 D, 氧—氢焰
E, 氧—乙炔焰 F, 空气—煤气焰
J, 空气—丙烷焰 K, 氧—氧焰

2. 灵敏度

在火焰光度法中, 其定义为: 获得的光电流讯号为总标程的 1% 时, 溶液中被测元素的浓度, 表示为 $\frac{\text{微克/毫升}}{1\%}$ 。检出限定义为: 获得电流讯号两倍于背景波动大小时, 溶液中被测元素的浓度, 表示为 $\frac{\text{微克/毫升}}{1\%}$ (即

表中数据)。在原子吸收法中, 灵敏度定义为: 产生 1% 吸收讯号时, 溶液中被测元素的浓度, 表示为 $\frac{\text{微克/毫升}}{1\%}$ 。

3. 备注符号

n, 采用有机溶剂为喷雾液。

M, 存在高浓度的另一种能电离的金属元素的情况下。

H, 使用高强度灯源。

G, 使用一种蒸气放电光谱灯。

4. 其它没有符号的系采用水为溶剂的喷雾液。在原子吸收法中, 一般以空心阴极灯为光源。

本表引自卤水和盐的分析方法 p. 292—295。

附表 20 化验室的临时急救措施

种 类	急 救 措 施
灼 伤	火 一度烫伤 (发红): 把棉花用酒精 (无水或 90—98%) 浸湿, 盖于伤处或用麻油浸过的纱布盖敷。 二度烫伤 (起泡): 用上述处理也可, 或用 3—5% 高锰酸钾或 5% 现制丹宁溶液如上法处理。 三度烫伤: 用消毒棉包扎, 请医生诊治。
	酸 1. 若强酸溅撒在皮肤或衣服上, 用大量水冲洗, 然后用 5% 碳酸氢钠洗伤处 (或用 10% 氢氧化铵洗之)。 2. 若为氢氟酸灼伤时, 用水洗伤口至苍白, 用新鲜配制的 2% 氯化镁甘油悬液涂之。 3. 眼睛酸伤, 先用水洗, 然后再用 3% 碳酸氢钠洗眼, 严重者请医生医治。
	碱 强碱溅撒在皮肤和衣服上, 用大量水冲洗, 可用 2% 硼酸或 2% 醋酸洗之。 眼睛碱伤先用水冲洗, 并用 3% 硼酸洗, 严重者请医生诊治。
	创 伤 若伤口不大, 出血不多, 可用 3% 双氧水将伤口周围擦净, 涂上红汞或碘酒, 必要时撒上一些磺胺消炎粉。严重者须先涂上紫药水, 然后撒上消炎粉, 用纱布按压伤口, 立即就医医治。
中 毒	1. 一氧化碳、乙炔、稀氨水及灯用煤气中毒时, 应将中毒者移至空气新鲜流通处 (勿使身体着凉), 进行人工呼吸, 输氧或二氧化碳混和气。 2. 生物碱中毒, 用活性炭水溶液灌入, 引起呕吐。 3. 苯化物中毒, 若误入口者, 应吃生鸡蛋或牛奶 (约 1 L) 引起呕吐。 4. 苯中毒, 若误入口者, 应服肥皂水, 引起呕吐, 吸入者进行人工呼吸, 输氧。 5. 苯酚 (石炭酸) 中毒, 大量饮水, 石灰水或石灰粉水, 引起呕吐。 6. NH_3 中毒, 若口服者应饮带有醋或柠檬汁的水, 或植物油, 牛奶, 蛋白质引起呕吐。 7. 酸中毒, 饮入苏打 (NaHCO_3) 水和水, 吃氧化镁, 引起呕吐。 8. 氟化物中毒, 应饮 2% 氯化钙, 引起呕吐。 9. 氰化物中毒, 饮浆糊, 蛋白, 牛奶等, 引起呕吐。 10. 高锰酸盐中毒, 饮浆糊, 蛋白, 牛奶等引起呕吐。
其 他	1. 各种药品失火: 如果电失火, 应先切断电源, 用二氧化碳或四氯化碳等灭火, 油或其它可燃液体着火时, 除以上方法外, 应用砂或浸湿的衣服等扑灭。 2. 如果是工作人员触电, 不能直接用手拉拔, 离电源近的应切断电源, 如果离电源远, 应用木棒把触电者拨离电源, 然后把触电者放在阴凉处, 进行人工呼吸, 输氧。

土壤农化分析室的建立

要建设一套分析室时, 主要根据分析工作的任务和要求, 结合当时的具体条件, 既适合目前的使用, 也照顾到今后的发展, 本着节约的原则进行设计和布置, 仪器用品力求经济实用, 这里只能作原则性的简单介绍, 仅供一般参考。

一、分析室的设置

如果是新建分析室, 最好同宿舍、锅炉房、厨房、畜舍、厕所、晒场等有一定距离单独修建, 以免相互带来不利的影响。分析室所处的地势要高, 以免室内经常潮湿而使精密仪器逐渐损坏。如是楼房, 精密仪器室最好设置在二楼朝北房间, 化学分析操作室选定南面的房间, 实验室配套便于工作, 分析室窗子要大, 使光线充足, 窗台距室内地面为 90cm, 窗扇要向外开, 以免影响室内靠墙壁安放的实验台上的工作。如果独搞一个消毒室, 最好安排在房子的顶端, 房内通风设备要良好, 以免有毒气体污染环境。所有实验室都要有天花板, 如有火焰光度计应该有单独房间, 并有通风设备, 以免废气影响工作者的健康。

(一) 地位及面积 实验室最好位于房屋的东南面, 一般需 3—5 间, 一间放置天平、光电比色计等精密仪器, 面积为 20—25m², 一间为化学分析操作室, 面积为 30—45m², 一间为消毒室面积约为 15—20m², 如需要时可添加一间土壤物理分析室, 面积为 25m², 一间火焰光度计分析室, 面积约 10—15m²。

二、分析室内的设备

(一) 永久设备 由于分析工作的需要, 实验室应有水、电设备, 如果当地无自来水, 可用抽水机自办小型水塔。电的需要量为 35—50A。每一间化验室均安装单独的安全闸刀, 以便在某条线路发生故障时, 不致影响其余电器的正常使用, 耗电量大的电器为了安全起见, 均安装落地插头。

(二) 实验桌

1. 水泥台两张, 放置天平, 精密仪器及抽气机, 烘箱, 高温电炉等物用, 宽度为 60 厘米左右, 高度为 85—90 cm, 长度按需要与实际情况决定。

2. 实验桌 2—4 只, 供一般分析工作用, 桌面需涂耐火、耐酸的黑漆, 一般常用生漆。下面柜子可漆土黄色, 桌面上附有试剂瓶架 (附图 1、2)。

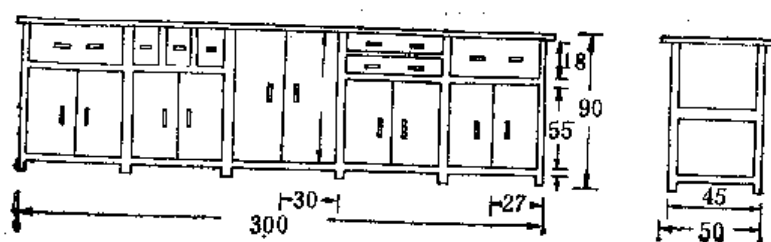
沿墙安放的单张化验台, 也可以如附图 3 样式设置, 台子高度略低于一般化验台, 中间部分不设柜子, 可便于兼做办公桌用。

(三) 毒气柜 毒气柜是化验室的重要组成部分。毒气柜分上下两部分 (如附图 4)。上部是柜, 一面靠墙, 三面装玻璃, 工作面的玻璃窗, 上半是固定的, 下半是两扇可以上下滑动的玻璃窗, 玻璃窗向上推动, 然后用木销托住, 以便手伸进去操作。柜内的底壁铺

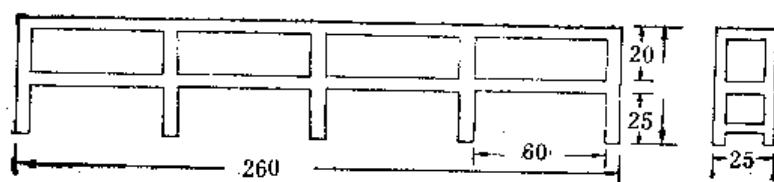
以石棉板或瓷砧。柜的下部是一个四条腿的结实木架，或者水泥腿。柜的上方接连通风管，管用铁皮制，直径20cm管的内外都以沥青。管通向墙外，然后转弯向上，管的顶端要高出屋檐2m以上。由于所发生的毒气的比重往往很大，单靠通风管的自然抽气力量不足以将毒排出，因此必须用人工方法帮助排除毒气。最好的方法是用塑料电动排气风扇，此种风扇能抵抗酸蒸汽的侵蚀，用1/4或1/3马力的马达带动。

(四) 其它设备及木器

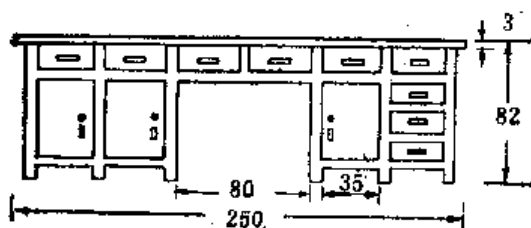
1. 药品柜 木制的柜，前面是带玻璃或三夹板的门。柜分为多层，以便贮放药品。
2. 洗瓶架 放置洗净的玻璃仪器，以便凉干待用，一般应钻有大小不同的孔窿，供搁置各种不同大小的仪器之用。
3. 水槽 供洗涤仪器之用。可用陶器、瓷器或水泥作成，底部设有排水管，搁于木架上，连同木架总共高达70—80cm。
4. 灭火设备 化验室中如果不慎，很容易造成火灾，因而灭火设备是必不可少的。常备的灭火设备有：①砂箱，②灭火器，③四氯化碳灭火弹。



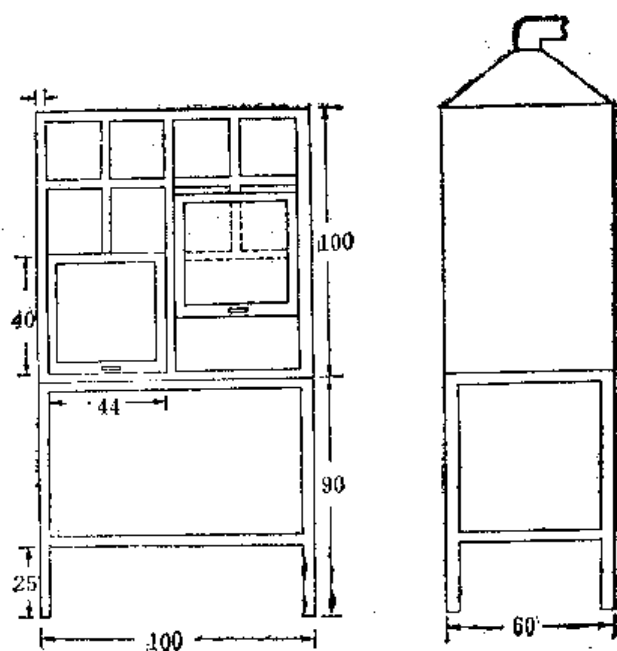
附图1 化验台一



附图2 化验台上的木架



附图3 化验台二



附图4 毒气橱

主要参考书

1. 南京农学院主编：土壤农化分析 农业出版社 1980。
2. 中国土壤学会土壤农化分析专业委员会，土壤常规分析法 科学出版社 1964。
3. 中国土壤学会农业化学专业委员会编：土壤农业化学常规分析方法 科学出版社 1983。
4. C. A. Black, Editor, Methods of Soil analysis, American Society of Agronomy, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin. U. S. A. 1965。
5. A. L. Page, Editor, Methods of Soil Analysis, Part 2, American Society of Agronomy, Inc. Soil Science Society of America, Inc. Publisher, Madison, Wisconsin USA 1982。
6. M. L. 杰克逊著：土壤化学分析 科学出版社 1958。
7. 李庆远等编：土壤分析法 科学出版社 1958。
8. 中国科学院土壤研究所：土壤理化分析 上海科学技术出版社 1978。
9. Hesse, P. R., A textbook of Soil Chemical Analysis London Murry 1971。
10. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 13th Edition, 1980。
11. Cohen, G. A. Chairman, Handbook on Reference methods for Soil Testing. Athens, Georgia, U. S. A. 1974。
12. Walsh, L. & Beaton, J. D. Edited, Soil Testing and Plant Analysis. Soil Science Society of America, Inc. Madison, Wisconsin, U. S. A. 1974。
13. 李庆远、崔激主编：中国科学院微量元素工作会议汇刊 科学出版社 1964。
14. 北京农业大学编：农业分析上、下册 农业出版社 1964。
15. 严国光、王福钧主编：农业仪器分析法 农业出版社 1981。
16. 南开大学化学系《仪器分析》编写组编上、下册 人民教育出版社 1978。

17. 武内次夫、铃木正巳著：原子吸收分光光度法 王玉珊等译 科学出版社 1975。
18. 岩石矿物分析编写小组：岩石矿物光谱分析 地质出版社 1974。
19. 上海化工学院成都工学院合编：分析化学上下册 上海人民出版社 1979。
20. M. 惠特菲尔德著：用于天然水分析的离子选择性电极 科学出版社 1977。
21. A. B. 彼坚布尔斯基著，陈家坊等译：农业化学分析 科学出版社 1955。
22. [日]农林省农林水产技术会议事務局監修、作物分析法委员会编：栽培植物营养诊断分析测定法 农业出版社 1976。
23. Chapman, H. D. Diagnostic Criteria for Plants and Soil 1973。